



BIULETYN WAT  
VOL. LV, NR 2, 2006

## Synteza i charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów MCM-41 z grupami winylowymi

JERZY CHOMA<sup>1</sup>, MIECZYŚLAW JARONIEC<sup>3</sup>,  
WANDA BURAKIEWICZ-MORTKA<sup>1</sup>, EDWARD MICHALSKI<sup>2</sup>

Wojskowa Akademia Techniczna, <sup>1</sup>Instytut Chemii, <sup>2</sup>Instytut Fizyki Technicznej,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242, USA

**Streszczenie.** Zsyntezowano serię uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 ze wzrastającą ilością grup winylowych. W procesie syntezy z obróbką hydrotermiczną stosowano trietoksywinylosilan (TEVSi) w ilości 0, 10, 20, 30 i 50% w stosunku do tetraetoksylosilanu (TEOS) wykorzystanego jako źródło krzemionki oraz w obecności bromku cetylotrimetyloamoniowego (surfaktantu), którego cząsteczki stanowiły matrycę dla tworzącego się materiału krzemionkowego. Substancję powierzchniowo czynną (surfaktant) usuwano z wnętrza porów materiałów z grupami winylowymi za pomocą ekstrakcji alkoholowej z dodatkiem kwasu solnego, natomiast w przypadku materiału bez tych grup zastosowano wysokotemperaturową kalcynację. Przestrzenne, heksagonalne uporządkowanie mezoporów w próbkach charakteryzowano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Natomiast strukturę porowatą tych materiałów charakteryzowano na podstawie niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu, którą wykorzystano do wyznaczania powierzchni właściwej, objętości mezoporów i funkcji rozkładu objętości porów. Stwierdzono, że próbka MCM-41 bez grup winylowych, jak i próbki MCM-41 z grupami winylowymi są dobrze uporządkowanymi mezoporowatymi materiałami ze znaczącym udziałem pierwotnych mezoporów. Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrastającym udziałem ilości użytego w syntezie TEVSi (10, 20, 30, 50%) pogarszają się nieco właściwości adsorpcyjne materiałów z grupami winylowymi. Stają się one nieco gorzej uporządkowane, a ich funkcje rozkładu objętości porów mają większą dyspersję oraz ich maksima przesuwają się w kierunku mniejszych wartości wymiaru porów. Uporządkowane materiały krzemionkowe z rodziny MCM-41 z grupami winylowymi są bardzo obiecującymi materiałami do wykorzystania w adsorpcji i katalizie.

**Słowa kluczowe:** uporządkowane materiały krzemionkowe MCM-41, grupy winylowe, adsorpcja, właściwości powierzchniowe

**Symbole UKD:** 541.183

## 1. Wstęp

Synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów organiczno-nieorganicznych, które zawierają dużą ilość grup organicznych równomiernie rozmieszczonych na ściankach porów jest przedmiotem intensywnych badań od wielu lat [1-5]. Materiały takie cieszą się znacznym zainteresowaniem z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań w adsorpcji, katalizie, chromatografii, ochronie środowiska, nano- i biotechnologii. Zawartość grup organicznych na powierzchni krzemionkowej jest głównym czynnikiem, który decyduje o właściwościach powierzchniowych tych materiałów, takich jak: pojemność adsorpcyjna względem jonów metali (z uwzględnieniem niektórych wysokotoksycznych jonów metali np.  $\text{Hg}^{2+}$ ), pojemność jonowymienna czy powierzchniowa hydrofobowość [6]. Ponadto grupy organiczne wbudowane w sieć przestrzenną tych materiałów mają znaczący wpływ na ich właściwości optyczne, magnetyczne, elektryczne i mechaniczne, podczas gdy grupy organiczne znajdujące się na powierzchni wpływają na ich pojemność adsorpcyjną, reaktywność i stabilność hydrotermiczną [6]. Zarówno w przypadku grup powierzchniowych jak i grup znajdujących się w sieci przestrzennej ich natura chemiczna oraz rozmieszczenie mają istotny wpływ na właściwości powierzchniowe, pojemność adsorpcyjną i aktywność powierzchniową tych materiałów oraz także na dostępność ich struktury porowatej dla określonych molekuł. Jednym z bardziej znanych sposobów otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów organiczno-nieorganicznych jest ich posynteza modyfikacja, polegająca na przyłączaniu określonych grup funkcyjnych do powierzchni materiału. W przypadku materiałów krzemionkowych ta modyfikacja sprowadza się zazwyczaj do reakcji materiału uporządkowanego nie zawierającego matrycy, tzn. kalcynowanego, ze stosownym związkem organicznym (zazwyczaj organosilanem), zawierającym grupę funkcyjną o pożądanym właściwościach.

W odróżnieniu od wspomnianego powyżej sposobu modyfikacji materiałów krzemionkowych nie zawierających cząsteczek surfaktantu we wnętrzu porów znana jest również inna metoda modyfikacji, w której w jednym etapie następuje usunięcie cząsteczek surfaktantu i przyłączenie cząsteczek modyfikatora. Metodę taką zastosowali np. Antochshuk i Jaroniec [7] do otrzymywania modyfikowanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41. W tym procesie zastosowano niekalcynowany materiał krzemionkowy o heksagonalnym uporządkowaniu porów MCM-41, który został otrzymany w wyniku standardowej syntezy, zakończonej na etapie obróbki hydrotermicznej [8]. Nie-

kalcynowaną próbkę, tj. zawierającą cząsteczki związku powierzchniowo czynnego znajdujące się we wnętrzu mezoporów, poddano jednoczesnemu procesowi trialkilosililowania i ekstrakcyjnego usuwania surfaktantu. W tabeli 1 przytoczono przykłady uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z różnymi grupami organicznymi przyłączonymi do powierzchni tych materiałów. W tabeli przedstawiono również nazwy związków powierzchniowo czynnych wykorzystanych do syntezy materiału, usuwanych poprzez odpowiedni reagent organiczny. W ostatniej kolumnie tabeli 1 przytoczono prace, w których znaleźć można szczegółowy opis syntezy. Przedstawione w tabeli 1 dane wskazują, że możliwa jest modyfikacja powierzchni najróżniejszych uporządkowanych materiałów krzemionkowych (np. MCM-41, MCM-48, SBA-1, SBA-15 itp.) poprzez przyłączanie do niej organicznych grup funkcyjnych (np. takich jak fenolowa, alkilowa, merkaptopropylowa itp.) o różnej budowie chemicznej, a tym samym i o różnym przeznaczeniu. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się badania poświęcone modyfikacji powierzchni uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych grupami winylowymi. Kruk i współpracownicy [6] donoszą o bardzo dużych pokryciach powierzchni materiałów krzemionkowych zsyntezowanych przy użyciu kationowych surfaktantów. Statystycznie więcej niż trzy na pięć atomów krzemu (ponad 62%) tych uporządkowanych materiałów może być poddanych procesowi funkcjonalizacji za pomocą grup winylowych bez utraty uporządkowania materiału. Przyłączone do powierzchni krzemionkowej grupy winylowe mogą, jak wiadomo, ulegać różnorodnym reakcjom, takim jak bromowanie czy bromowodorowanie, by następnie produkty tych reakcji poddać hydrolizie i epoksydacji w celu wytworzenia diolowych grup funkcyjnych. Jak z tego wynika, wiele ciekawych mezo- i mikroporowatych materiałów krzemionkowych można otrzymać z materiałów krzemionkowych z winylowymi grupami funkcyjnymi. Warto zwrócić uwagę na jeszcze jeden możliwy do realizacji proces. Otóż szkielet krzemionkowy w uporządkowanym materiale zawiera pory o ściśle określonych wymiarach. Przeprowadzenie procesu funkcjonalizacji winylowej powoduje przekształcenie wyjściowego mezoporowatego materiału w uporządkowany materiał mikroporowaty o bardzo dużej powierzchni właściwej, okazałej objętości porów i określonych wymiarach mikroporów. Materiały tego typu były obiektem bardzo aktywnych badań w ciągu ostatnich kilku lat.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki systematycznych badań uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (UMMSi) MCM-41, na powierzchnię których w trakcie procesu ich syntezy wprowadzano coraz to większą ilość grup winylowych. Badano uporządkowanie przestrzenne i właściwości adsorpcyjne tak otrzymanych materiałów MCM-41 z grupami winylowymi. Dla porównania badano także niemodyfikowany adsorbent MCM-41.

TABELA 1

Przykładowa lista uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z organicznymi grupami funkcyjnymi otrzymanych metodą współkondensacji

Materiał krzemionkowy	Przyłączona grupa funkcyjna	Surfaktant	Literatura
HMS	3-aminopropylowa 2-cyanoetylowa	n-dodecyloamina	[9]
	3-chloropropylowa		[10]
	etylowa propylowa n-heksylowa n-oktylowa 3-butenowa	n-dodecyloamina	[11]
	CH <sub>3</sub> HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	n-dodecyloamina	[10]
	wynylowa	n-dodecyloamina	[10]
	3-merkaptopropylowa fenylova n-propylowa n-butylova n-oktylova	n-dodecyloamina	[12]
	MCM-41	3-aminopropylowa	bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)
3-(2,4-dinitrofenyloamino)-propylowa		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[14]
fenylova		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[15]
fenylova z allilową 3-aminopropylowa 3-merkaptopropylowa		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[16]
3-merkaptopropylowa			[17, 18]
sulfonowa		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[19]
metylova propylowa 3-merkaptopropylowa		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[20]
1-benzoil-3-propyltioureowa		bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[21]
MCM-48	fenylova	chlerek cetylotrimetyloamoniowy (CTACl)	[16]
	1,1'-ferrocenodylova Fe(η-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[22]
FSM-16	alkilowa	lamelarny kanemit	[23]

cd. tabeli 1

SBA-15	kwaśna fosfonowa	kopolimer blokowy	[24]
	merkaptopropylowa	Pluronic 123	[25]
SBA-1	fenylova	bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[26]
SBA-3	metylova etylova n-oktylova winylova fenylova	bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[27]
MSU-1	3-merkaptopropylowa	bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr)	[28]
MSU-2	3-merkaptopropylowa	Triton-X100	[29]

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe:

- HMS — materiał otrzymywany w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem obojętnej aminy jako wzorca,
- MCM-41 — materiał o uporządkowaniu heksagonalnym 2D, otrzymywany z wykorzystaniem kationowych surfaktantów,
- MCM-48 — materiał o uporządkowaniu regularnym 3D, otrzymywany z kationowych surfaktantów,
- FSM-16 — materiał o uporządkowaniu heksagonalnym 2D, otrzymany z lamelnego kanemitu,
- SBA-1 — materiał o uporządkowaniu regularnym, otrzymywany w środowisku kwaśnym z kationowych surfaktantów,
- SBA-3 — materiał o uporządkowaniu heksagonalnym 2D, otrzymywany w środowisku kwaśnym z kationowych surfaktantów,
- SBA-15 — materiał o uporządkowaniu heksagonalnym 2D, otrzymywany w środowisku kwaśnym z kopolimerów blokowych jako wzorców,
- MSU-1,2 — materiały zawierające skomplikowany 3D system porów, otrzymywane przy użyciu kopolimerów blokowych albo niejonowych surfaktantów.

## 2. Część doświadczalna

### Synteza materiałów

Uporządkowane materiały krzemionkowe z grupami winyłowymi zsyntezowano używając bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTABr) —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  jako matrycę. 7,667 g (0,021 mol) tej substancji powierzchniowo czynnej (surfaktantu) wsypano do kolbki Erlenmayera i dodano 36,5 cm<sup>3</sup> (2,03 mol) wody destylowanej. Następnie dodano 1,80 cm<sup>3</sup> (0,009 mol) 5 M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po 0,5 godz. mieszania dodano po kropli 6,7 cm<sup>3</sup> (0,03 mol) tetraetoksyilanu (TEOS) —  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  jako źródła krzemionki i mieszanie kontynuowano przez kolejną godzinę. Następnie wkroplono trietoksywinylosilan (TEVSi) —

( $C_2H_5O$ )<sub>3</sub>Si-CH=CH<sub>2</sub> odpowiednio: 0,651 cm<sup>3</sup> (0,003 mol), tj. 10%; 1,302 cm<sup>3</sup> (0,006 mol), tj. 20%; 1,853 cm<sup>3</sup> (0,009 mol), tj. 30% oraz 3,255 cm<sup>3</sup> (0,015 mol), tj. 50% w stosunku do ilości dodanego wcześniej TEOS. Po zakończeniu wkraplania TEVSi mieszanie kontynuowano przez kolejne 0,5 godz. Powyżej opisane etapy syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej. W następnym etapie mieszanie przeniesiono do metalowego, szczelnie zamkniętego pojemnika i poddano obróbce hydrotermicznej w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dni. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemywano wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną CTABr usuwano z wnętrza utworzonych porów za pomocą ekstrakcji roztworem zawierającym 15 g stęż. (36%) kwasu solnego i 450 cm<sup>3</sup> etanolu w temperaturze 323 K w ciągu 5 godz. Po ekstrakcji otrzymany materiał MCM-41 z grupami winylowymi na powierzchni krzemionkowej sączono i suszono w temperaturze 333 K w ciągu 12 godzin. W ten sposób otrzymano cztery materiały krzemionkowe MCM-41 z grupami winylowymi (-CH=CH<sub>2</sub>) w ilości 10, 20, 30 i 50% w stosunku do użytego TEOS. Materiały te oznaczono MCM-41-Vx, przy czym x odnosi się do procentowej ilości użytego trietoksywinylosilanu (TEVSi).

W celach porównawczych otrzymano odpowiedni niemodyfikowany uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy MCM-41 C16. Sposób syntezy był bardzo podobny do przepisu podanego powyżej do etapu ekstrakcji z tym, że oczywiście nie dodawano TEVSi. Natomiast etap ekstrakcji zastąpiono etapem kalcynacji, który miał następujący przebieg. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera, wielokrotnie przemywano wodą destylowaną, a następnie przeniesiono do kwarcowej łódki, którą umieszczono w piecu RT921 (firmy PIE, Warszawa). Następnie materiał ten kalcynowano w atmosferze przepływającego azotu (20 dm<sup>3</sup>/h). W procesie kalcynacji próbkę ogrzano od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością ogrzewania 1,8 K/min, a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu, następnego dnia, kalcynację przeprowadzano w atmosferze przepływającego powietrza (20 dm<sup>3</sup>/h), ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 823 K (1,8 K/min), a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez 5 godz. Otrzymany w ten sposób niemodyfikowany materiał krzemionkowy w ilości ok. 1,5 g przechowywano w ekzykatorze i oznaczono symbolem MCM-41-V0.

### Pomiary XRD

Dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD) wykorzystano do uzyskania informacji o strukturalnych właściwościach zsyntezowanych materiałów, tj. informacji o wymiarach porów i stopniu ich strukturalnego uporządkowania. Podobnie jak w pracy [8], metodę XRD zastosowano do wyznaczenia odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) —  $d_{100}$ . Zgodnie z prawem Bragga:

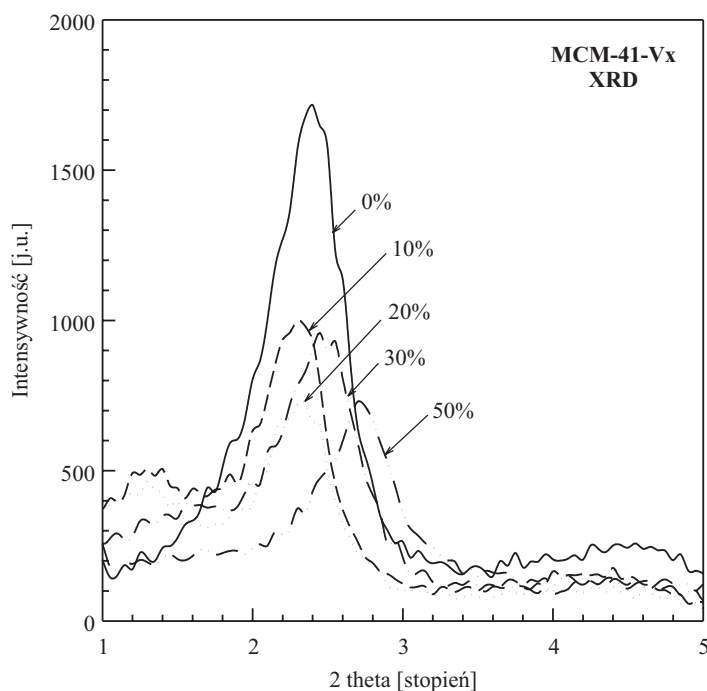
$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{100}}, \quad (1)$$

w którym  $n$  jest liczbą całkowitą oznaczającą rząd ugięcia,  $\lambda$  jest długością fali padającego promieniowania, a  $\theta_{100}$  jest kątem, dla którego obserwowane jest maksimum rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Odległość  $d_{100}$  jest związana z odległością pomiędzy środkami cylindrycznych, heksagonalnie uporządkowanych porów ( $a_{\text{MCM-41}}$ ) następującą zależnością:

$$a_{\text{MCM-41}} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{n\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{100}}. \quad (2)$$

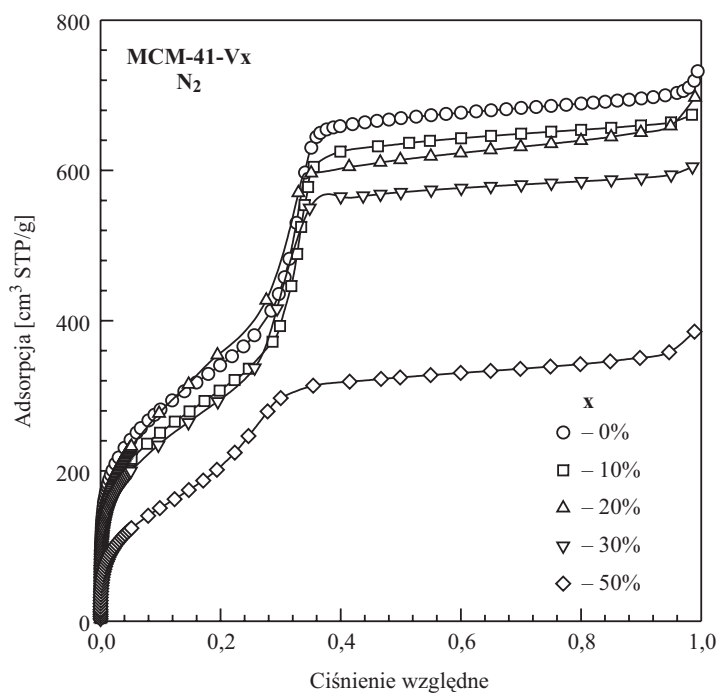
Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla badanych próbek wyznaczono za pomocą standardowego dyfraktometru do badania substancji polikrystalicznych HZG-4 (firmy VEB Freiburg Präzisionmechanik, Niemcy) z użyciem promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  z filtrem Ni. Wyznaczone widma są przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych

### Pomiary adsorpcyjne

Pomiary adsorpcji azotu na badanych próbkach UMMSi wykonano za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Izotermy adsorpcji azotu przedstawione na rys. 2 wyznaczono w temperaturze 77 K w szerokim przedziale ciśnień względnych od ok.  $10^{-6}$  do ok. 0,99, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi każdą próbkę materiału bez grup winylowych i z grupami winylowymi odgazowano odpowiednio w temperaturach 473 K i 423 K w ciągu 2 godzin w części aparatu służącej do odgazowania próbek.



Rys. 2. Niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu dla materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych

### Metody obliczeniowe

Powierzchnię właściwą  $S_{BET}$  [30, 31] badanych próbek wyznaczono na podstawie danych niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od 0,01 do 0,18. Do obliczenia tej powierzchni posłużono się liniową postacią równania BET:



$$\frac{p/p_o}{a(1-p/p_o)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_o, \quad (3)$$

w którym  $a$  jest wartością adsorpcji dla danego ciśnienia względnego  $p/p_o$ ,  $a_m$  jest pojemnością monowarstwy,  $C$  zaś jest stałą zależną od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji adsorbentu.

Znajomość pojemności monowarstwy ( $a_m$ ) pozwala obliczyć powierzchnię właściwą adsorbentu ( $S_{BET}$ ) na podstawie zależności:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A, \quad (4)$$

w której  $\omega$  jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę w monowarstwie, tzw. powierzchnią siadania, równą dla azotu  $0,162 \text{ nm}^2$ , natomiast  $N_A$  jest liczbą Avogadra.

Wykorzystywany przedział ciśnień względnych od 0,01 do 0,18 był stosowany dlatego, aby pominąć w obliczeniach metodą BET proces kondensacji kapilarnej w pierwotnych mezoporach badanych próbek. Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), pory klasyfikuje się na mikropory (o średnicy  $< 2 \text{ nm}$ ), mezopory (o średnicy  $2 \div 50 \text{ nm}$ ) i makropory (o średnicy  $> 50 \text{ nm}$ ). W niniejszej pracy, podobnie jak i w innych pracach na temat uporządkowanych adsorbentów, uporządkowane mezopory nazwano mezoporami pierwotnymi. Nieuporządkowane, większe mezopory, jak i małe makropory (o wymiarach od ok.  $10 \text{ nm}$  do  $200 \div 400 \text{ nm}$ ), w których kondensacja kapilarna przebiega dla większych ciśnień względnych niż w pierwotnych mezoporach, ale jeszcze mniejszych od ciśnienia pary nasyconej (ok. 0,995), są nazywane mezoporami wtórnymi.

Całkowitą objętość porów badanych UMMSi,  $V_c$ , otrzymano na podstawie wartości adsorpcji dla ciśnienia względnego  $p/p_o = 0,99$  ( $a_{p/p_o=0,99}$ ), korzystając z następującej zależności:

$$V_c = 0,0015468 a_{p/p_o=0,99}, \quad (5)$$

w której stała 0,0015468 służy do przeliczenia objętości zaadsorbowanego azotu (w  $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$ ) na objętość ciekłego azotu (w  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) w temperaturze  $77 \text{ K}$ .

Dalsze parametry struktury porowatej, takie jak:

- całkowita powierzchnia właściwa ( $S_c$ ),
- objętość pierwotnych mezoporów ( $V_{me}$ ),
- powierzchnia zewnętrzna ( $S_{zew}$ ),

wyznaczono za pomocą metody  $\alpha_s$  [30, 31].

Całkowitą powierzchnię właściwą ( $S_c$ ) badanych UMMSi wyznaczono na podstawie danych adsorpcyjnych azotu w przedziale standardowej zredukowa-

nej adsorpcji  $\alpha_s$  od 0,1 do 0,7 ( $\alpha_s$  jest zdefiniowane jako stosunek wartości adsorpcji na standardowym, nieporowatym adsorbencie dla danego ciśnienia względnego do wartości adsorpcji na tym standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego równego 0,4). Objętość pierwotnych mezoporów ( $V_{me}$ ) i powierzchnię zewnętrzną ( $S_{zew}$ ) badanych UMMSi z grupami winylowymi wyznaczono za pomocą metody  $\alpha_s$  [30, 31] na podstawie danych adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w przedziale wartości  $\alpha_s$  od 1,0 do 2,25. W tym celu jako dane standardowe użyto dane adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na makroporowatej (praktycznie nieporowatej) niemodyfikowanej krzemionce LiChrospher Si-1000 [32].

Funkcje rozkładu objętości mezoporów UMMSi z grupami i bez grup winylowych wyznaczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izoterm adsorpcji azotu, wykorzystując w tym celu metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [33] z poprawionym przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) równaniem Kelvina dla adsorpcji azotu w cylindrycznych porach [34]. Zależność ta, wiążąca wymiar porów  $w(p/p_o)$  z ciśnieniem względnym  $p/p_o$ , dla którego pory te zapełniają się kondensującym adsorbentem, ma następującą postać:

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

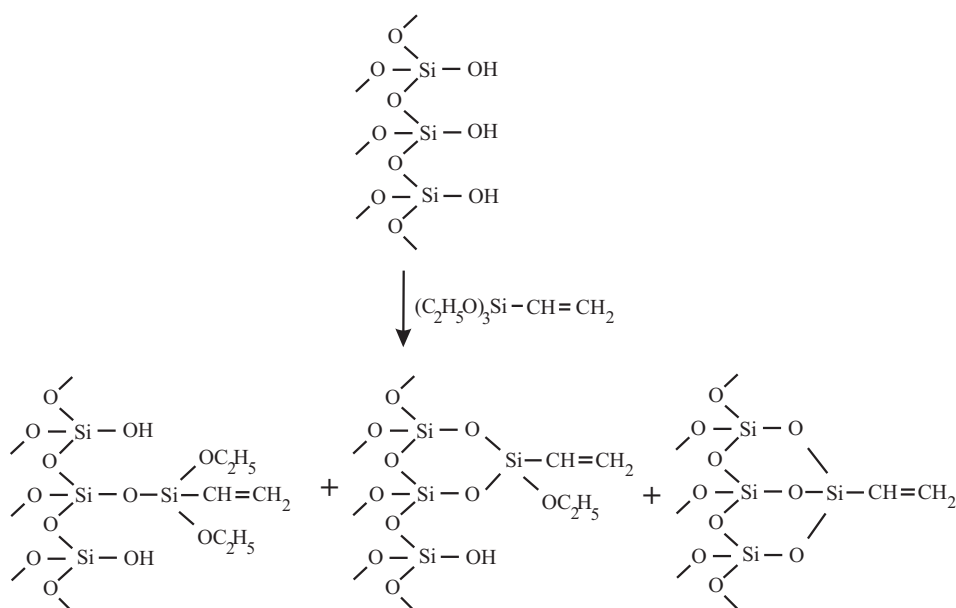
gdzie  $w(p/p_o)$  jest średnicą cylindrycznych porów, będącą funkcją ciśnienia względnego  $p/p_o$ ,  $\gamma$  i  $V_m$  są odpowiednio napięciem powierzchniowym i objętością molową ciekłego azotu w temperaturze 77 K ( $\gamma = 8,88 \times 10^{-5}$  N/cm,  $V_m = 34,68$  cm<sup>3</sup>/mol),  $R$  jest uniwersalną stałą gazową,  $T$  jest temperaturą bezwzględną, zaś  $t(p/p_o)$  jest statystyczną grubością filmu adsorpcyjnego na ściankach krzemionkowych porów (krzywa  $t$ ), będącą funkcją ciśnienia względnego adsorbentu.

Krzywa  $t$  została obliczona na podstawie doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu dla makroporowatej (praktycznie nieporowatej), niemodyfikowanej krzemionki LiChrospher Si-1000 [32]. Szerokość pierwotnych mezoporów ( $w_{KJS}$ ), będąca również parametrem charakteryzującym badany materiał MCM-41 została zdefiniowana jako średnica porów, odpowiadających maksimum różniczkowego rozkładu objętości mezoporów w funkcji ich wymiaru.

### 3. Omówienie wyników i wnioski

Synteza uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych z grupami winylowymi polegała na początkowej kondensacji tetraetoksylosilanu (TEOS) w obecności surfaktantu, po której dodawano trietoksywinyllosilanu (TEVSi) —  $(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$ . Taka synteza jest w pewnym sensie metodą pośrednią pomiędzy typową współkondensacją i tak zwaną posyntezową mody-

fikacją materiału zawierającego surfaktant [7]. W pierwszym przypadku TEOS i silan z grupami funkcyjnymi (np. TEVSi) dodaje się jednocześnie do odpowiedniego roztworu surfaktantu, co umożliwia współkondensację obydwu silanów. W drugim przypadku otrzymany materiał MCM-41 po obróbce hydrotermicznej i przemyciu, ale zawierający jeszcze surfaktant, poddaje się reakcji z organosilanem (np. TEVSi), w wyniku której następuje wyparcie cząsteczek surfaktantu cząsteczkami tego silanu i jednocześnie przyłączenie grup winylowych do powierzchni krzemionki, jak to pokazano na rys. 3. Natomiast w syntezie opisanej w tej pracy TEVSi dodaje się po godzinie mieszania surfaktantu z TEOS, co wystarcza na wstępne uporządkowanie cząsteczek TEOS i surfaktantu. Taka struktura, nie poddana obróbce hydrotermicznej, jest skondensowana w małym stopniu i zatem cząsteczki TEVSi mogą wnikać i łatwo kondensować na granicy micel surfaktantu. W rezultacie ten proces po dodatkowej obróbce hydrotermicznej pozwala uzyskać uporządkowane materiały z dużą ilością grup winylowych.



Rys. 3. Schemat procesu tworzenia się grup winylowych na powierzchni krzemionkowej

Materiał MCM-41-V0 i materiały MCM-41-Vx (gdzie x = 10, 20, 30 i 50%) są typowymi przedstawicielami mezoporowatych sit krzemionkowych. Wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla analizowanych materiałów przedstawione na rys. 1 wskazują na heksagonalne uporządkowanie cylindrycznych porów w ich strukturze. Piki 100 charakteryzują się dużą intensywnością.

nością i stosunkowo małą dyspersją. Stosunkowo mała czułość wykorzystywanego aparatu XRD nie pozwoliła na uzyskanie większej ilości pików świadczących o tym, że otrzymane materiały są materiałami MCM-41. Tym niemniej doniesienia innych badaczy [6] świadczą o tym, że w ten sposób otrzymywane materiały z grupami winylowymi są materiałami o uporządkowaniu heksagonalnym. Warto podkreślić, że maksimum pików dla materiału MCM-41-V0 jest położone dla prawie najmniejszej wartości  $2\theta$  i wraz ze wzrostem ilości dodawanego TEVSi przesuwają się ku większym wartościom  $2\theta$ . Oznacza to, że wraz ze wzrostem ilości grup winylowych zmniejsza się wymiar mezoporów. Potwierdzeniem tego typu spostrzeżenia są wartości parametrów strukturalnych uzyskane za pomocą metody XRD przedstawione w tabeli 2. Odległość pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100)  $d_{100}$  oraz odległość pomiędzy środkami cylindrycznych mezoporów ( $a_{\text{MCM-41}}$ ) zmniejszają się regularnie od próbki MCM-41-V10 do MCM-41-V50 czyli wraz ze wzrostem ilości użytego do syntezy TEVSi. Wartości  $d_{100}$  i  $a_{\text{MCM-41}}$  dla materiału MCM-41-V0 są nieco mniejsze od analogicznych wartości dla próbki MCM-41-V10, co jak się wydaje, jest wynikiem procesu wysokotemperaturowej kalcynacji stosowanej do usunięcia cząsteczek surfaktantu z wnętrza mezoporów tej próbki. Proces ten prowadzony w temperaturze 823 K w ciągu kilku godzin powoduje kurczenie się materiału MCM-41-V0. Dla materiałów MCM-41 z grupami winylowymi nie prowadzono procesu kalcynacji, lecz ekstrakcję.

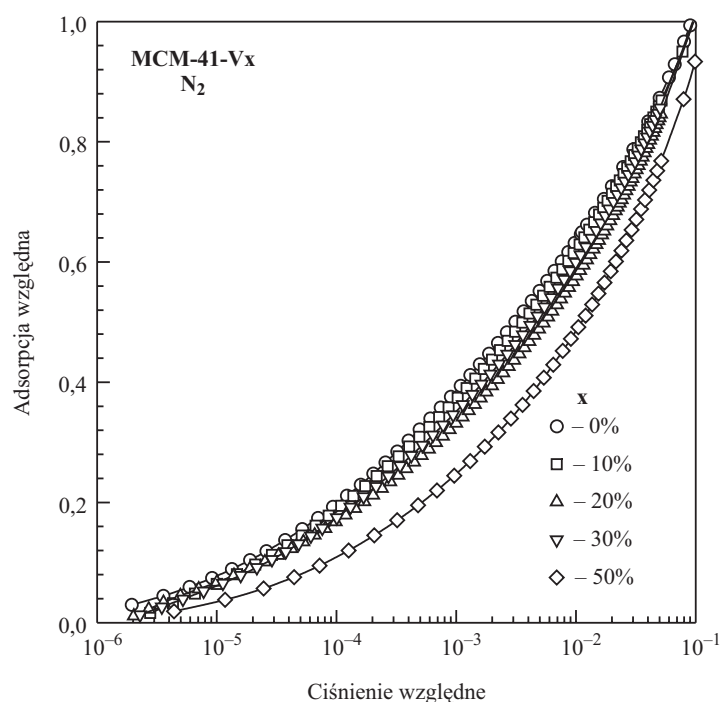
TABELA 2  
Odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100)  $d_{100}$   
i odległości pomiędzy środkami cylindrycznych mezoporów ( $a_{\text{MCM-41}}$ )  
dla badanych materiałów krzemionkowych

Próbka	% TEVSi	$d_{100}$ nm	$a_{\text{MCM-41}}$ nm
MCM-41-V0	0	3,68	4,25
MCM-41-V10	10	3,84	4,43
MCM-41-V20	20	3,75	4,34
MCM-41-V30	30	3,60	4,16
MCM-41-V50	50	3,27	3,77

Należy podkreślić, że proces funkcjonalizacji materiałów MCM-41 grupami winylowymi powoduje pewien wpływ na ich strukturę, oprócz istotnego wpływu na właściwości powierzchniowe.

Izotermy adsorpcji azotu dla materiału MCM-41-V0 i materiałów z grupami winylowymi MCM = 41-V<sub>x</sub> (x = 10, 20, 30 i 50% TEVSi) zostały przedstawione w liniowej skali ciśnień względnych na rys. 2. Wszystkie izotermy zawierały ostry stopień, związany ze wzrostem adsorpcji, odzwierciedlający kondensację kapilarną ciekłego azotu w jednorodnych mezoporach badanych materiałów.

Ponieważ do syntezy wszystkich badanych materiałów MCM-41-Vx (gdzie x = 0, 10, 20, 30 i 50%) zastosowano ten sam związek powierzchniowo czynny (bromek cetylotrimetyloamoniowy), to skoki kondensacyjne są położone w niezbyt szerokim przedziale ciśnień względnych. Izotermy adsorpcji azotu są położone regularnie. Największą adsorpcją azotu charakteryzuje się materiał bez grup winyloowych MCM-41-V0. Wraz ze wzrostem ilości grup winyloowych adsorpcja azotu sukcesywnie maleje i najmniejszą wartością adsorpcji charakteryzuje się materiał MCM-41-V50. Jest to związane ze zmniejszaniem się wymiaru i objętości porów, jak również ze zmianą właściwości powierzchniowych w miarę wzrostu stężenia grup winyloowych. Różnice we właściwościach powierzchniowych są widoczne na rys. 4, na którym pokazano zależność adsorpcji względnej (otrzymanej przez podzielenie ilości zaadsorbowanej ( $a$ ) przez pojemność monowarstwy ( $a_m$ ) — patrz równanie (3)) od ciśnienia względnego wyrażonego w skali logarytmicznej. Przedstawione dane dla względnej adsorpcji azotu na tych materiałach pokazują, że dla danej wielkości ciśnienia względnego adsorpcja stopniowo zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia grup winyloowych, co świadczy o mniejszym oddziaływaniu tych grup z cząsteczkami azotu w porównaniu do



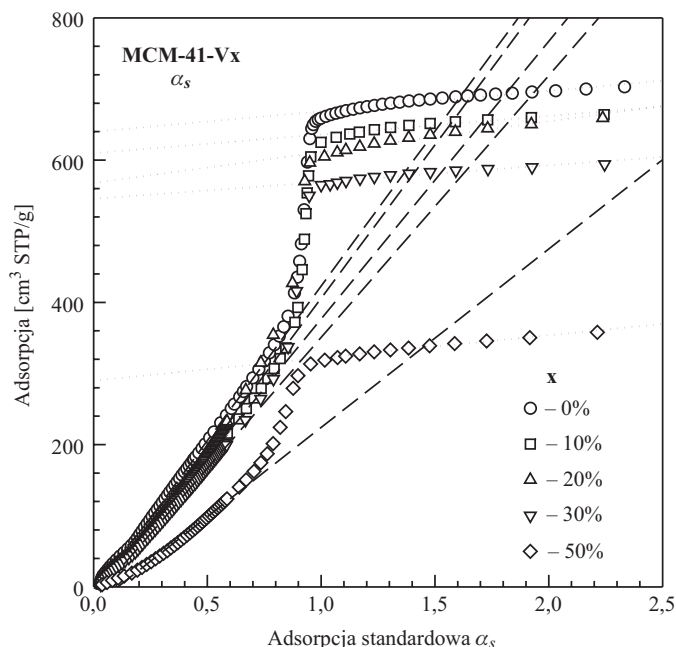
Rys. 4. Zależność adsorpcji względnej azotu od ciśnienia względnego dla badanych materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winyloowych

grup silanolowych. Warto jeszcze zwrócić uwagę na jeden fakt. Wszystkie otrzymane izotermi charakteryzują się długim plateau w przedziale średnich i wysokich ciśnień względnych. Taki przebieg izoterm wskazuje, że mezoporowata struktura badanych próbek składała się głównie z pierwotnych mezoporów, bez znaczącej ilości mezoporów wtórnych.

W tabeli 3 przedstawiono parametry struktury porowatej badanych materiałów otrzymane za pomocą metod obliczeniowych przedstawionych w części doświadczalnej tej pracy. Materiał bez grup winylowych MCM-41-V0 oraz materiały z grupami winylowymi MCM-41-Vx (x = 10, 20, 30 i 50%) charakteryzują się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą BET zmieniającą się w przedziale od ok. 1200 do 700 m<sup>2</sup>/g. Wyraźne zmniejszenie się tej powierzchni zaobserwowano dla materiału MCM-41-V50 otrzymanego przy użyciu największej ilości (50%) TEVSi w stosunku do TEOS. Badane próbki materiałów MCM-41 charakteryzowały się również dużą całkowitą objętością porów  $V_c$  zmieniającą się w przedziale od 1,11 do 0,60 cm<sup>3</sup>/g. Tu również obserwujemy w miarę regularne zmniejszanie się tego parametru wraz ze wzrostem ilości TEVSi użytego do modyfikacji materiału MCM-41. Całkowitą powierzchnię właściwą  $S_c$ , objętość pierwotnych uporządkowanych mezoporów  $V_{me}$  i powierzchnię zewnętrzną  $S_{zew}$  próbek badanych materiałów wyznaczano za pomocą metody  $\alpha_s$  zilustrowanej na rys. 5. Całkowita powierzchnia właściwa  $S_c$  jest parametrem strukturalnym, który sposobem wyznaczania niewiele różni się od wyznaczania powierzchni właściwej BET —  $S_{BET}$ . Stąd i wartości całkowitej powierzchni właściwej bardzo niewiele różnią się od wartości powierzchni BET badanych materiałów. Objętość pierwotnych mezoporów  $V_{me}$  jest parametrem wskazującym na jakość uporządkowanego materiału. Trzeba podkreślić, że zarówno materiały bez grup, jak i te z grupami winylowymi są dobrej jakości, bo posiadają dużą ilość uporządkowanych mezoporów. Objętość pierwotnych mezoporów dla wszystkich materiałów zmienia się w przedziale od 0,99 do 0,45 cm<sup>3</sup>/g i odpowiednio dla każdego materiału jest niewiele mniejsza od całkowitej objętości porów  $V_c$ . Świadczy to o tym, że znacząca część mezoporów to mezopory uporządkowane. Jedynie nie-

TABELA 3  
Strukturalne właściwości materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych określone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

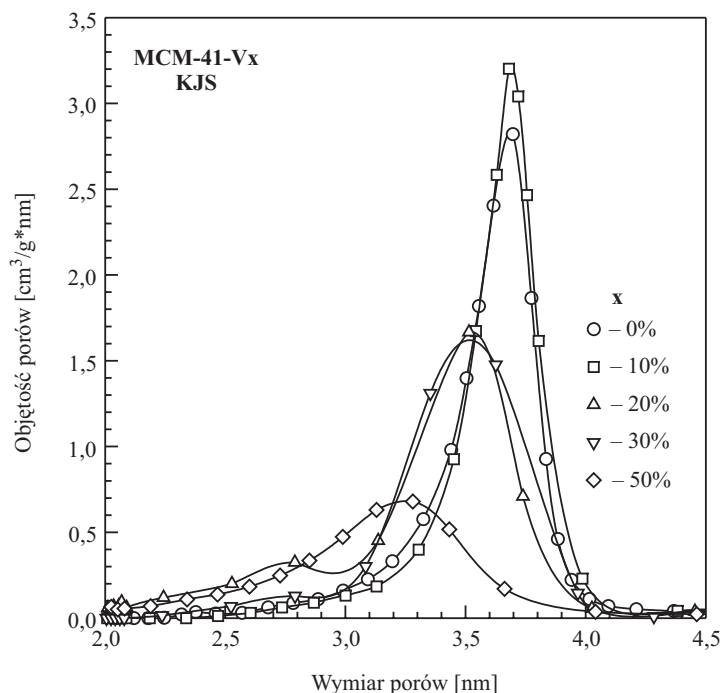
Próbka	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_c$ cm <sup>3</sup> /g	$S_c$ m <sup>2</sup> /g	$V_{me}$ cm <sup>3</sup> /g	$S_{zew}$ m <sup>2</sup> /g	$w_{KJS}$ nm
MCM-41-V0	1210	1,11	1235	0,99	77	3,70
MCM-41-V10	1080	1,04	1130	0,93	84	3,70
MCM-41-V20	1200	1,08	1240	0,88	125	3,51
MCM-41-V30	1020	0,93	1070	0,84	68	3,60
MCM-41-V50	700	0,60	725	0,45	92	3,30



Rys. 5. Wykresy  $\alpha_s$  dla materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych

wielka ich część — kilkanaście, w najgorszym przypadku kilkadziesiąt procent mezoporów jest nieuporządkowana. O dobrej jakości badanych materiałów świadczą również wartości powierzchni zewnętrznej materiału  $S_{zew}$ . W przypadku badanych próbek wartości tej powierzchni zawarte są w przedziale od 68 do 125 m<sup>2</sup>/g. Najmniejszymi wartościami powierzchni zewnętrznej charakteryzują się próbki materiału bez grup winylowych i materiału MCM-41-V30, a największymi wartościami próbki materiałów MCM-41-V20 i MCM-41-V50.

Funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone z gałęzi adsorpcyjnych, doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu (w temperaturze 77 K) z wykorzystaniem metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [34] zmodyfikowanej przez Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [35] porównano na rys. 6. Porównanie to pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości użytego do syntezy silanu winylowego TEVSi wzrasta dyspersja uzyskanego rozkładu objętości mezoporów, a także następuje przesunięcie położenia maksimum funkcji rozkładu ( $w_{KJS}$ ) ku mniejszym wymiarom mezoporów. Świadczy to o tym, że wraz ze wzrostem ilości grup winylowych znajdujących na powierzchni krzemionkowej zmniejszają się wymiary mezoporów. Wymiar pierwotnych mezoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu  $w_{KJS}$  przedstawiony w tabeli 3 zmienia się w przedziale od 3,70 nm dla materiału MCM-41-V0 do 3,30 nm dla materiału MCM-41-V50. Wzrost dysper-



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych

sji funkcji rozkładu materiałów MCM-41, do otrzymywania których użyto coraz większej ilości TEVSi, świadczy o wzrastającym nieuporządkowaniu tych materiałów.

#### 4. Podsumowanie

Badania wykazały, że poprzez odpowiednią modyfikację syntezy mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych typu MCM-41, polegającą na wprowadzeniu organicznego związku trietoksywinylosilanu (TEVSi), można otrzymać uporządkowane modyfikowane adsorbenty ze związanymi chemicznie, powierzchniowymi grupami winylowymi. Zwiększenie ilości użytego TEVSi powoduje wzrost ilości związanych na powierzchni grup winylowych. Na podstawie wyników badań rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) i badań adsorpcji azotu stwierdzono, że adsorbenty krzemionkowe z grupami i bez grup winylowych miały uporządkowaną strukturę mezoporowatą. Przyłączone do powierzchni krzemionkowej, w coraz to większej ilości, grupy winylowe miały pewien wpływ na zmniejszenie się parametrów charakteryzujących strukturę porowatą tych materiałów. Przebieg funkcji rozkładu objętości mezoporów dla bada-



nych materiałów zależał także od ilości użytego TEVSi do ich syntezy. Wzrost ilości użytego związku TEVSi od 10% do 50% w stosunku do źródła krzemionki, jakim był TEOS, spowodował zwiększenie dyspersji rozkładów oraz przesunięcie ich w kierunku mniejszych wymiarów porów.

Pracę finansowano ze środków PBS 700 (Wojskowa Akademia Techniczna).

Artykuł wpłynął do redakcji 22.08.2005 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w listopadzie 2005 r.

#### LITERATURA

- [1] M. KRUK, M. JARONIEC, *Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials*, Chem. Mater., 13, 2001, 3169.
- [2] R. ANWANDER, *SOMC@PMS. Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica*, Chem. Mater., 13, 2001, 4419.
- [3] A. SAYARI, S. HAMOUDI, *Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials*, Chem. Mater., 13, 2001, 3151.
- [4] A. STEIN, B. J. MELDE, R. C. SCHRODEN, *Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscope reactors coming of age*, Adv. Mater., 12, 2000, 1403.
- [5] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Modyfikowane nanoporowate adsorbenty krzemionkowe: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie*, Biul. WAT, 52, nr 11, 2003, 65.
- [6] M. KRUK, T. ASEFA, M. JARONIEC, G.A. OZIN, *Methamorphosis of ordered mesopores to micropores: periodic silica with unprecedented loading of pendant reactive organic groups transforms to periodic microporous silica with tailorable pore size*, J. Am. Chem. Soc., 124, 2002, 6383.
- [7] V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC, *Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes*, Chem. Comm., 1999, 2373.
- [8] J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, E. MICHALSKI, M. KLOSKE, *Synthesis and characterization of C-10 and C-16 materials*, Biul. WAT, 50, nr 10, 2001, 5.
- [9] D. J. MACQUARRIE, *Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM*, Chem. Comm., 1996, 1961.
- [10] D. J. MACQUARRIE, B. D. JACKSON, J. E. G. MDOE, J. H. CLARK, *Organically modified heksagonal mesoporous silicas*, New J. Chem., 23, 1999, 539.
- [11] M. KOYA, H. NAKAJIMA, *Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicas with functionalized groups*, Stud. Surf. Sci. Catal., 117, 1998, 243.
- [12] L. MERCIER, T. J. PINNAVAIA, *Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecule*, Chem. Mater., 12, 2000, 188.
- [13] C. E. FOWLER, S. L. BURKETT, S. MANN, *Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture*, Chem. Comm., 1997, 1769.
- [14] C. E. FOWLER, B. LEBEAU, S. MANN, *Covalent coupling of an organic chromophore into functionalized MCM-41 mesophase by template-directed co-condensation*, Chem. Comm., 1998, 1825.

- [15] C. M. BAMBROUGH, R. C. T. SLADE, R. T. WILLIAMS, S. D. SIMS, S. MANN, *Sorption of nitrogen, water and benzene by a phenyl-modified MCM-41 sorbent*, J. Coll. Interf. Sci., 210, 1998, 220.
- [16] S. R. HALL, C. E. FOWLER, B. LEBEAU, S. MANN, *Template-directed synthesis of bi-functionalized organo-MCM-41 and phenyl-MCM-48 silica mesophases*, Chem. Comm., 1999, 210.
- [17] P. MUKHERJEE, M. SASTRY, R. KUMAR, *Size discrimination of colloidal nanoparticles by thiol-functionalized MCM-41 mesoporous molecular sieves*, Phys. Chem. Comm., 4, 2000, 2419.
- [18] J. CHOMA, M. JARONIEC, *Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, Ochrona Środowiska, 25, nr 1, 2003, 3.
- [19] W. M. VAN RHIJN, D. E. DE VOS, W. D. SELS, W. D. BOSSAERT, P. A. JACOBS, *Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions*, Chem. Comm., 1998, 317.
- [20] I. DIAZ, C. MARQUEZ-ALVAREZ, F. MOHINIO, J. PEREZ-PARIENTE, S. SASTRE, *Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica*, J. Catalysis, 193, 2000, 283.
- [21] V. ANTOCHSHUK, O. OLKHOVYK, M. JARONIEC, I.-S. PARK, R. RYOO, *Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal*, Chem. Comm., 2002, 258.
- [22] P. FERREIRA, I. S. GONCALVES, F. MOSSELMANS, M. PILLINGER, J. ROCHA, A. THURSFIELD, *Structural studies of MCM-48 derivatized with (1,1'-ferrocenediyl)dimethylsilane*, Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 97.
- [23] V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC, *Adsorption, thermogravimetric, and NMR studies of FSM-16 material functionalized with alkylmonochlorosilanes*, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 6252.
- [24] R. J. P. CORRIOU, L. DATAS, Y. GUARI, A. MEHDI, C. REYE, C. THIEULEUX, *Ordered SBA-15 mesoporous silica containing phosphonic acid groups prepared by a direct synthetic approach*, Chem. Comm., 2001, 763.
- [25] Y. GUARI, C. THIEULEUX, A. MEHDI, C. REYE, R. J. P. CORRIU, S. GOMEZ-GALLARDO, K. PHILIPOT, B. CHAUDRET, R. DUTARTRE, *In situ formation of gold nanoparticles within functionalised ordered mesoporous silica via an organometallic "chimie douce" approach*, Chem. Comm., 2001, 1374.
- [26] V. GALETTO, V. DAGRY, F. BABONNEAU, *One-pot synthesis of a cubic silicate phase functionalized with phenyl groups*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 576, 1999, 21.
- [27] F. BABONNEAU, L. LEITE, S. FONTLUP, *Structural characterization of organically-modified porous silicates synthesized using CTA<sup>+</sup> surfactant and acid conditions*, J. Mater. Chem., 9, 1999, 175.
- [28] R. RICHTER, L. MERCIER, *Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic polyethylenoxide surfactant assembly*, Chem. Comm., 1998, 1775.
- [29] J. BROWN, R. RICHTER, L. MERCIER, *One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg<sup>2+</sup> adsorbents by non-ionic surfactant assembly*, Micropor. Mesopor. Mater., 37, 2000, 41.
- [30] S. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London 1991.
- [31] J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE, *Adsorpcyjna charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych*, Biul. WAT, 50, nr 10, 2001, 63.
- [32] M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER, *Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas*, Langmuir, 15, 1999, 5410.

- [33] 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., 73, 1951, 373.
- [34] M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI, *Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements*, Langmuir, 13, 1997, 6267.

J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA,  
E. MICHALSKI

**Synthesis and characterization of ordered mesoporous materials MCM-41  
with vinyl groups**

**Abstract.** A series of ordered mesoporous materials MCM-41 was synthesized with increasing amount of vinyl groups. 10, 20, 30 and 50% of triethoxyvinylsilane (TEVSi) in relation to tetraethoxysilane (TEOS) was used in this synthesis in the presence of cetyltrimethylammonium bromide surfactant. The latter was removed from as-synthesized materials by acidic alcohol extraction. In the case of MCM-41 material without vinyl groups the aforementioned surfactant was removed by calcination. It is shown by powder X-ray diffraction that the resulting materials with vinyl groups possess ordered mesoporosity as in MCM-41. The porous structure of these materials was characterized by nitrogen adsorption at 77 K, which was used to evaluate their surface areas, mesopore volumes and pore size distributions. Adsorption analysis shows that the samples with and without vinyl groups are structurally ordered with a high fraction of primary mesopores. Their adsorption properties gradually decline with increasing amount of TEVSi (10, 20, 30 and 50%) used in the synthesis. This is reflected by deterioration of the structural ordering as well as by reduction of the pore width and increasing dispersion of the pore size distribution. Ordered MCM-41 silicas with vinyl groups are promising materials for adsorption and catalysis applications.

**Keywords:** ordered siliceous materials MCM-41, vinyl groups, adsorption, surface properties

**Universal Decimal Classification:** 541.183

