

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОРІДНОМЕЗОПОРИСТИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТРИЦЬ ІЗ СФЕРИЧНОЮ МОРФОЛОГІЄЮ ЧАСТИНОК

Досліджено особливості синтезу впорядкованих мезопористих кремнеземів із сферичною морфологією частинок у кислому і основному середовищах. Особливості структури і питомої поверхні синтезованих матриць було визначено методами рентгеноструктурного аналізу і низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Форму і розмір частинок кремнеземів досліджували методами скануючої і трансмісійної електронної мікроскопії.

Вступ

Упорядковані мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 із гексагональною структурою пор і високими значеннями питомої поверхні (понад $1200 \text{ м}^2/\text{г}$) є перспективними матеріалами для використання в хроматографічних методах розділення, каталізі, для створення нанореакторів із біологічно активними речовинами і лікарськими препаратами. При цьому важливим при синтезі таких матриць є не лише регулювання пористої структури, а й контроль за морфологією на макроскопічному рівні [1-5].

У роботах [6-8] було зроблено перші спроби синтезу впорядкованих мезопористих кремнеземів зі сферичною морфологією частинок. У цій роботі досліджено умови синтезу мезопористих кремнеземів із сферичною морфологією частинок у кислому і основному середовищах.

1. Експериментальна частина

В основних умовах синтез МСМ-41 проводили з використанням тетраетоксисилану (ТЕОС) і цетилтриметиламмоній броміду (СТАВ) при різних мольних співвідношеннях СТАВ/ТЕОС

в етанолі або ізопропанолі (ROH). Мольне співвідношення компонентів суміші було 1ТЕОС : ХСТАВ : 11NH_3 : $144\text{H}_2\text{O}$: 58ROH , де $X = 0,1, 0,2$ і $0,3$. Синтез мезопористих кремнеземів у кислому середовищі проводили також із використанням СТАВ і ТЕОС у концентрованій соляній кислоті. Мольне співвідношення реагентів було $0,1\text{ТЕОС} : 0,1\text{СТАВ} : 0,45\text{HCl} : 100\text{H}_2\text{O}$. Синтезовані кремнеземи досліджували методом низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту при 77 K (ASAP-2000). Із ізотерм адсорбції азоту визначали питому поверхню, об'єм пор і розподіл пор за розміром. Структуру зразків було досліджено методами рентгеноструктурного аналізу в малокутовій області (автоматичний дифрактометр ДРОН-4-07, CuK_α -випромінювання) і трансмісійної електронної мікроскопії (JEM-100CXII). Методом скануючої електронної мікроскопії (рентгенівській мікроаналізатор Superprobe-733, JEOL) визначали форму і розмір частинок синтезованого кремнезему. Нижче детально описано методики синтезу таких кремнеземів.

1.1 Синтез кремнеземів в основному середовищі з різним мольним співвідношенням ТЕОС/СТАВ із використанням етанолу

Три наважки СТАВ масою $2,5\text{ г}$ розмістили у трьох склянках об'ємом 200 мл і розчинили у 50 мл дистильованої води, потім до кожного розчину додали 20 мл аміаку (25% , $0,2\text{ моль}$) і 80 мл етанолу (96% , $1,3\text{ моль}$). Розчини перемішували упродовж 15 хв і вводили певний об'єм ТЕОС ($5, 7,5$ та 15 мл ; $0,022, 0,035$ та $0,07\text{ моль}$ відповідно). Гелі перемішували 2 год на магнітній мішалці, утворені білі осади відфільтровували і промивали у 100 мл води і 100 мл етанолу. Для видалення залишкової води і спирту зразки просушували упродовж 5 год при $90\text{ }^\circ\text{C}$, а потім прожарювали на повітрі 5 год при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 Синтез кремнеземів в основному середовищі з різним мольним співвідношенням ТЕОС/СТАВ із використанням ізопропанолу

В трьох склянках з 50 мл дистильованої води розчинили по $2,5\text{ г}$ СТАВ ($0,007\text{ моль}$), в кожному додали 20 мл розчину аміаку (25% , $0,2\text{ моль}$) і 99 мл ізопропанолу (96% , $1,3\text{ моль}$). Після перемішування упродовж 15 хв до розчинів додали ТЕОС ($5, 7,5$ та 15 мл ; $0,022, 0,035$, та $0,07\text{ моль}$ відповідно). Мішали 2 год , далі фільтрували і промивали у 100 мл води і 100 мл ізопропанолу. Синтезовані зразки просушували упродовж 5 год при $90\text{ }^\circ\text{C}$, а потім прожарювали на повітрі 5 год при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 Синтез кремнеземів у кислому середовищі

10 г СТАВ розчинили у 450 мл дистильованої води і додали 9 мл соляної кислоти (38%).

Потім у розчин додали $7,25\text{ мл}$ ТЕОС. Отриманий гель витримували 10 днів без перемішування, потім фільтрували і промивали в 100 мл дистильованої води. Синтезовані зразки висушували 5 год при $90\text{ }^\circ\text{C}$ і далі прожарювали на повітрі при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Результати та їх обговорення

Ізотерми адсорбції азоту кремнеземів, синтезованих в основному середовищі з використанням етанолу при різних мольних співвідношеннях СТАВ/ТЕОС, є ізотермами четвертого типу за класифікацією IUPAC [9]. Початкові ділянки представлених ізотерм при низьких значеннях відносного тиску ($p/p_0 < 0,3$) відповідають мономолекулярній адсорбції на стінках пор. При збільшенні відносного тиску ($0,3 < p/p_0 < 0,4$) криві мають круті підйоми, що характеризують капілярну конденсацію усередині мезопор. Причому гострота такого підйому визначає однорідність розмірів пор. Питома поверхня синтезованих кремнеземів становила $700\text{--}1200\text{ м}^2/\text{г}$ (за розрахунками БЕТ). Розподіли пор за розмірами, визначені методом ВЖН, мають виражені максимуми у діапазоні розміру пор $25\text{--}30\text{ \AA}$. Відомо, що наявність петлі гістерезису та її розмір визначаються діаметром пор адсорбентів. Саме цим можна пояснити відсутність такої петлі на ізотермах адсорбції синтезованих кремнеземів, оскільки діаметр їх пор складає $24\text{--}35\text{ \AA}$.

Ізотерми адсорбції азоту кремнеземів, синтезованих в основному середовищі з використанням ізопропанолу при мольних співвідношеннях СТАВ/ТЕОС, що дорівнюють $0,2$ та $0,3$, також відносяться до ізотерм IV типу і мають виражену область капілярної конденсації при значеннях відносного тиску $p/p_0 = 0,2\text{--}0,4$. Питома поверхня синтезованих зразків становить $400\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$. Ізотерма адсорбції азоту для кремнезему, синтезованого в ізопропанолі при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = $0,1$, має слабо виражену ділянку капілярної конденсації і низьке значення питомої поверхні ($170\text{ м}^2/\text{г}$). Максимуми на кривих розподілу пор за розміром відповідають діаметрам $25\text{--}30\text{ \AA}$.

Результати рентгеноструктурного аналізу кремнеземів, синтезованих в етанолі при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = $0,3$ та $0,2$, демонструють наявність трьох Бреґівських піків у малокутовій області при значеннях $2\theta = 2,5\text{--}7,0$, що відповідають індексації (100), (110) і (200) та характеризують гексагональну структуру [10–11]. Дифрактограми кремнезему, синтезованого в етанолі при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = $0,1$, і кремнеземів, синтезованих в ізо-

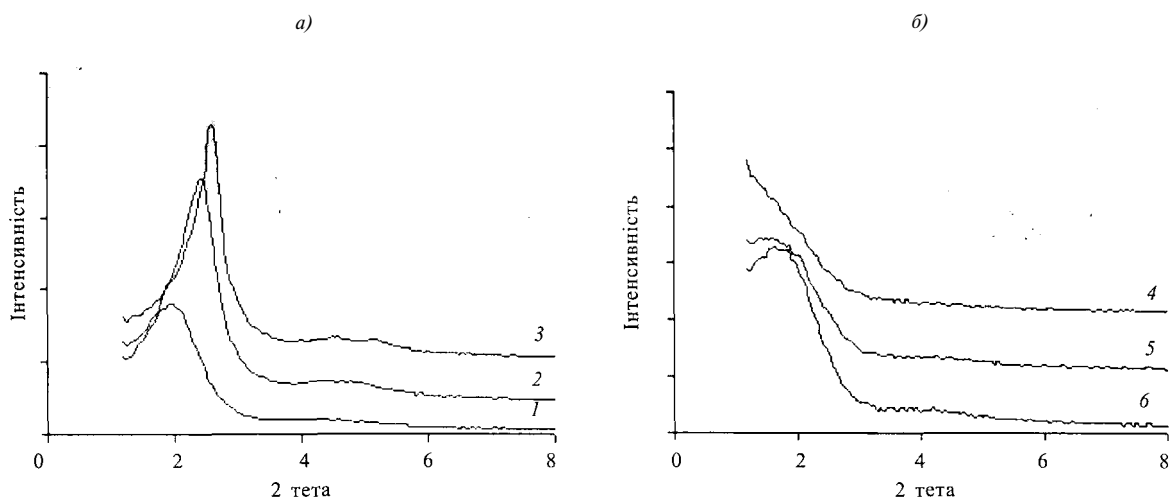


Рис. 3. Дифрактограми кремнезевів, синтезованих в етанолі (а) та ізопропанолі (б) з різним мольним співвідношенням СТАВ/ТЕОС: 0,1 (1, 4), 0,2 (2, 5) та 0,3 (3, 6)

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики кремнезевів, синтезованих в основному середовищі

Зразок	СТАВ/ТЕОС, мольне співвідношення	Спирт	Структура	$a_0, \text{Å}$	$d_p, \text{Å}$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$
1	0,1	етанол	слабко впорядкована	52	30	701
2	0,2	етанол	впорядкована гексагонально	40	27	1227
3	0,3	етанол	впорядкована гексагонально	39	25	946
4	0,1	ізопропанол	розвпорядкована	–	34	166
5	0,2	ізопропанол	розвпорядкована	–	30	505
6	0,3	ізопропанол	розвпорядкована	–	31	458



Рис. 4. ТЕМ-фотографія МСМ-41, синтезованого в основному середовищі з використанням етанолу при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = 0,3

морфологія непористих кремнезевів, синтезованих у системі з ТЕОС, спирту, аміаку і води, визначається концентрацією аміаку. Розмір частинок синтезованого кремнезему при цьому

може змінюватись у межах від 0,5 до 2 мкм і залежить від вмісту води і типу спирту,

Результати скануючої електронної мікроскопії чітко показують, що кремнезем, синтезований

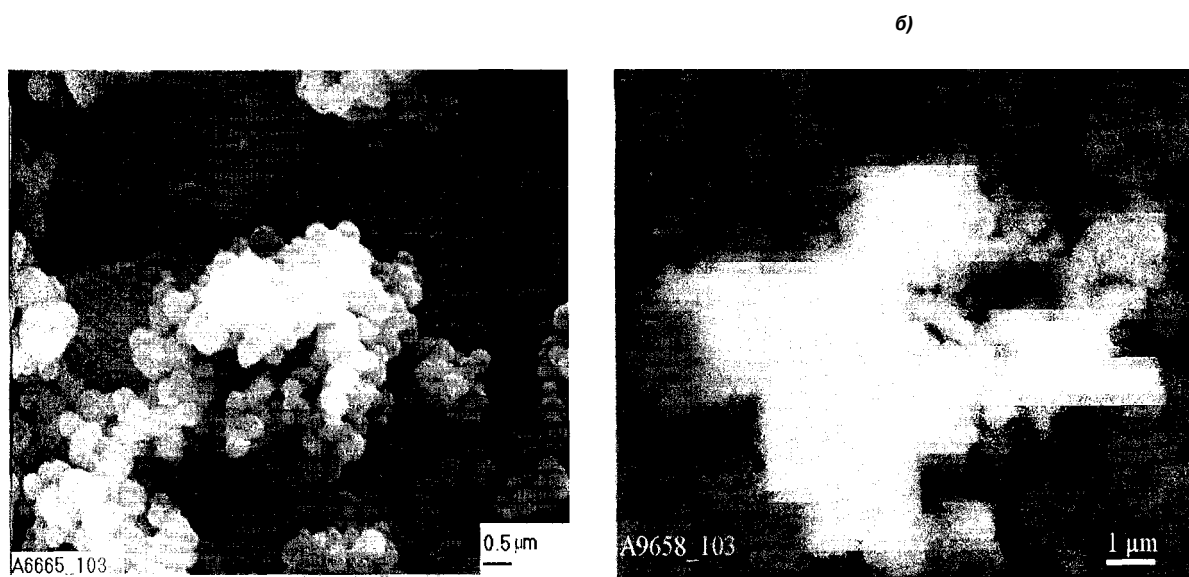


Рис. 5. СЕМ-фотографії кремнеземів, синтезованих в основному середовищі з використанням етанолу при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС=0,3 (а) and 0,2 (б)

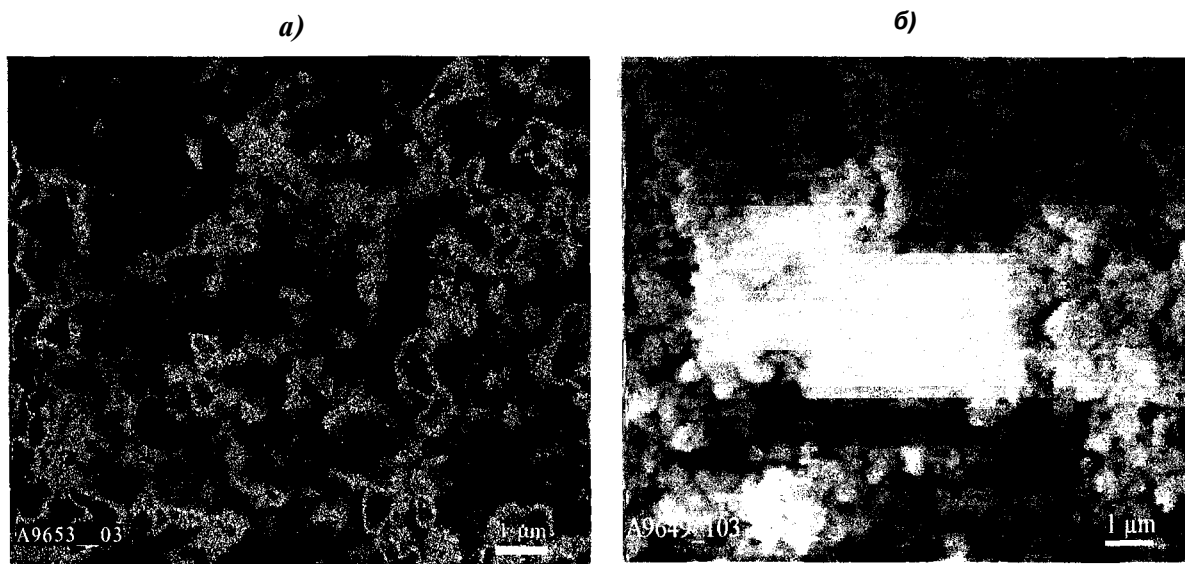


Рис. 6. СЕМ-фотографії кремнеземів, синтезованих в основному середовищі з використанням ізопропанолу при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = 0,3 (а) and 0,2 (б)

при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = 0,3, складається з однорідних сферичних частинок діаметром 0,5 мкм. Частинки МСМ-41, синтезовані при СТАВ/ТЕОС = 0,2, мають менш виражену сферичну грануляцію. Використання ізопропанолу при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС, що дорівнює 0,3 та 0,2, сприяє утворенню мезопористих кремнеземних матриць, що складаються із частинок неправильної форми.

2.1 Синтез в кислому середовищі

Ізотерма адсорбції-десорбції азоту кремнеземом, синтезованим у кислому середовищі, належить до ізотерми І типу за класифікацією ШРАС. Така ізотерма характерна для переважно мікропористих зразків. Питома поверхня синте-

зованого кремнезему, розрахована за рівнянням БЕТ, становила 600 м²/г. Результати рентгеноструктурного аналізу демонструють наявність на дифрактограмі лише одного піку при значенні $2\theta = 3^\circ$, що характеризує слабо впорядковану пористу структуру.

На відміну від синтезу в основних умовах, у кислому середовищі вдається отримати частинки кремнезему, що мають більші розміри. На СЕМ-фотографіях можна побачити сферичні частинки із середнім діаметром біля 10 мкм.

Формування мезофази кремнеземів, синтезованих у кислих умовах, відбувається за рахунок впливу галоген-аніонів, що оточують позитивно заряджені мицелярні агрегати і сприяють елект-

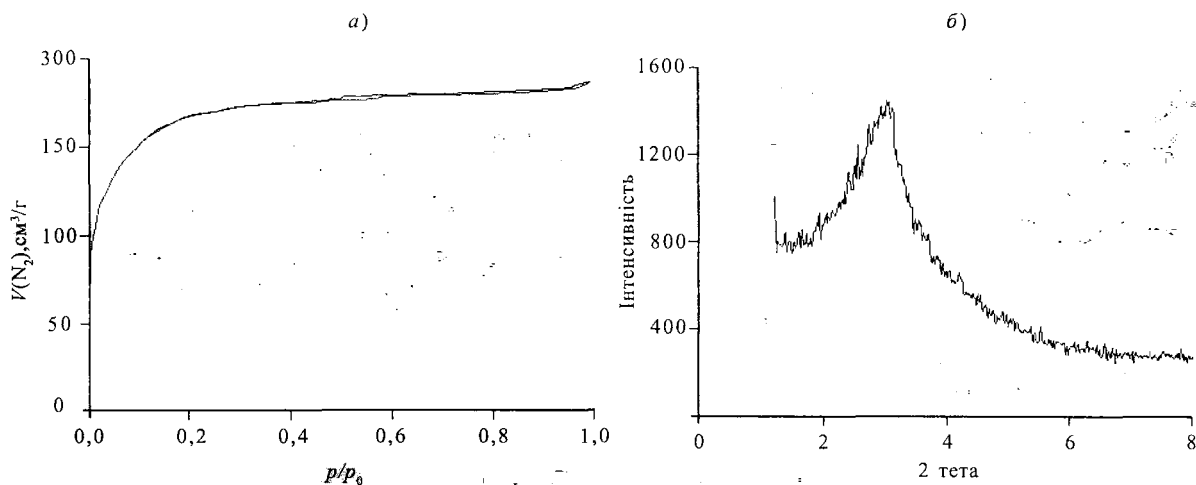


Рис. 7. Ізотерна ад(де)сорбції азоту (А) і дифрактограма (Б) кремнезему, синтезованого в кислому середовищі

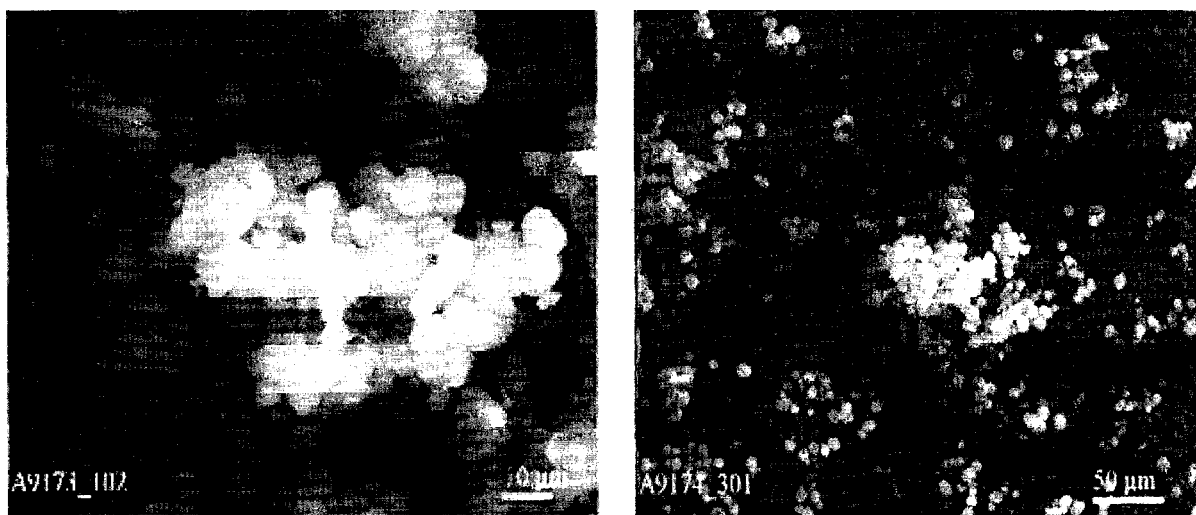


Рис. 8. СЕМ-фотографії кремнезему, синтезованого в кислому середовищі

ростатичні координації позитивно заряджених кремнеземних олігомерів. Можна припустити, що така слабка взаємодія забезпечує утворення менш упорядкованої пористої структури. В основному середовищі формування пористої структури здійснюється за рахунок безпосередньої взаємодії між негативно зарядженими кремнеземними макроаніонами і позитивно зарядженими головними групами СТАВ. Кінцевий розмір частинок кремнеземів, синтезованих у кислих і основних середовищах, визначається швидкостями процесу гідролізу і конденсації силікатних макроаніонів. В основному середовищі швидкості гідролізу і конденсації досить високі, що і забезпечує утворення однорідних сферичних частинок вже після двох годин перемішування. Швидкість конденсації кремнеземних макроаніонів у кислому середовищі повільніша, тому після росту впродовж 10 днів у спокійних умовах (без перемішування) формуються

частинки кремнезему значно більшого розміру.

Висновки

У спиртово-аміачному середовищі було синтезовано мезопористі кремнеземи з діаметром пор 25-35 Å і питомою поверхнею 450-1200 м²/г. У роботі встановлено, що при використанні етанолу при мольному співвідношенні СТАВ/ТЕОС = 0,2 та 0,3 можна синтезувати кремнеземи з мезодисперсною сферичною грануляцією частинок. В ізопропанолі було синтезовано мезопористі кремнеземи з менш упорядкованою пористою структурою і слабо вираженою сферичною морфологією частинок. У кислому середовищі було синтезовано однорідні сферичні кремнеземи, розміром приблизно 10 мкм, але такі кремнеземні матриці характеризуються меншим значенням питомої поверхні і слабо впорядкованою пористою структурою.

1. Ciesla U., Schulh F. Ordered mesoporous materials II Micropor. Mesopor. Mater.- 1999.- Vol. 27.-P. 131-149.
2. Corma A. From microporous to mesoporous Molecular Sieve Materials and their use in catalysis II Chem. Rev.- 1997.- Vol. 97.- P. 2373-2419.
3. Linden M., Schacht S., Schulh F., Steel, A., Unger K. Recent advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal, Mesoporous Materials II J. Porous Mater. - 1998.- Vol. 5.- P. 177-193.
4. Chen #., Wang Y Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity II Ceramics International,- 2002,- Vol. 28.- P. 541-547.
5. Schacht S., Janicke M., Schuth F. Modelling X-Ray patterns and TEM-images of MCM-41 II Micropor. Mesopor. Mater,- 1998,- Vol. 22,- P. 485-493.
6. Grun M., Unger K. K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology II Micropor. Mesopor. Mater,- 1999.- Vol. 27.-P. 207-216.
7. Yang H., Vovk G., Coombs N., Sokolov I., Ozin G. Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions II J. Mater. Chem.- 1998.- Vol. 8.- P. 743-750.
8. Sierra L., Lopez B., Guih G-L. Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6 II Micropor. Mesopor. Mater.- 2000.- Vol. 39,-P. 519-527.
9. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity,- London: Academic Press, 1967.
10. Elder K. J., Reynolds P. A., White J. W., Cookson D. Diffuse wall structure and narrow mesopores in highly crystalline MCM-41 materials studied by X-ray diffraction II J. Chem. Soc- Faraday Trans.- 1997.- Vol. 93.- P. 199-202.
11. Wang A., Kabe T. Fine-tuning of pore size of MCM-41 by adjusting the initial pH of the synthesis mixture II Chem. Commun- 1999.- P. 2067-2068.
12. Fenelonov V. B., Romannikov V. N., Derevyankin A. Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data II Micropor. Mesopor. Mater.- 1999,- Vol, 28,- P. 57-72.
13. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range II J. Colloid Interface Sci.-1968.- Vol. 26,- P. 62-69.

I. Berezovska, V. Yanishpolskii, V. Tertykh

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ORDERED MESOPOROUS SILICA MATRICES WITH SPHERICAL MORPHOLOGY OF PARTICLES

Peculiarities of syntheses of ordered mesoporous silicas with spherical morphology of particles in acidic and basic media were investigated. Structure and specific surface area of synthesized matrices were determined by X-Ray diffraction analysis and method of adsorption-desorption of nitrogen. Morphology and particle sizes were analyzed by scanning and transmission electronic microscopies.