

МЕЗОПОРИСТЫЙ МЕЗОФАЗНЫЙ ОКСИД КРЕМНИЯ: ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ



Е.В. Саенко,
кандидат химических наук,
научный сотрудник,
Институт технической химии
УрО РАН



Н.Б. Кондрашова,
младший научный сотрудник,
Институт технической химии
УрО РАН



И.И. Лебедева,
аспирант,
Институт технической химии
УрО РАН

Рассмотрены типы мезофаз и возможные структуры мезопористого мезофазного оксида кремния, синтезированного темплатным методом. Проанализирована зависимость текстурно-структурных характеристик от используемых поверхностно-активных веществ, источника кремния и условий синтеза.

В последнее двадцатилетие наблюдается интенсивный рост областей науки и техники, связанный с получением и применением различных коллоидных и микрогетерогенных форм кремнезема с развитой поверхностью [6, 11, 15]. Востребованность разнообразных форм кремнезема связана с их текстурно-структурными характеристиками (величина поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц и их прочность), которые можно изменять в широком интервале, и незначительной собственной каталитической активностью [1].

Особенно перспективными материалами представляются мезопористые мезофазные материалы, открытые в 90-х годах прошлого столетия учеными американской компании Mobile Research and Development Corporation [10] и японскими исследователями [18]. Данные мате-

риалы обладают уникальными характеристиками, такими как большая удельная поверхность ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам, наличие изолированных каналов-пор. Подобные структуры имеют только дальний порядок. Их структуру можно представить в виде пучка наноразмерных полых трубок строго определенного диаметра – от 2 до 10 нм, стенки которых построены из аморфного оксида кремния.

Такая структурная организация позволяет использовать мезопористые кремнеземы для синтеза нанокомпозитов, создавать анизотропные системы, а также решать проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц. Это предопределило перспективы их использования в химических и химико-биологических процессах в качестве катализаторов и носите-

лей катализаторов, матриц для лекарственных препаратов, мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов и матриц для получения большого числа функциональных композитных материалов [6, 8, 9, 11, 14, 15].

В основе получения мезопористых мезофазных материалов (МММ) лежит процесс соосаждения неорганической компоненты (I) с поверхностно-активным веще-

cooperative model): самосборка мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) в упорядоченную фазу происходит в соответствии с принципом выравнивания плотности поверхностного заряда между ПАВ и неорганической компонентой (рис. 1). Изменение плотности поверхностного заряда мезофазы обуславливает изменение эффективной площади головных групп ПАВ, что в дальнейшем при-

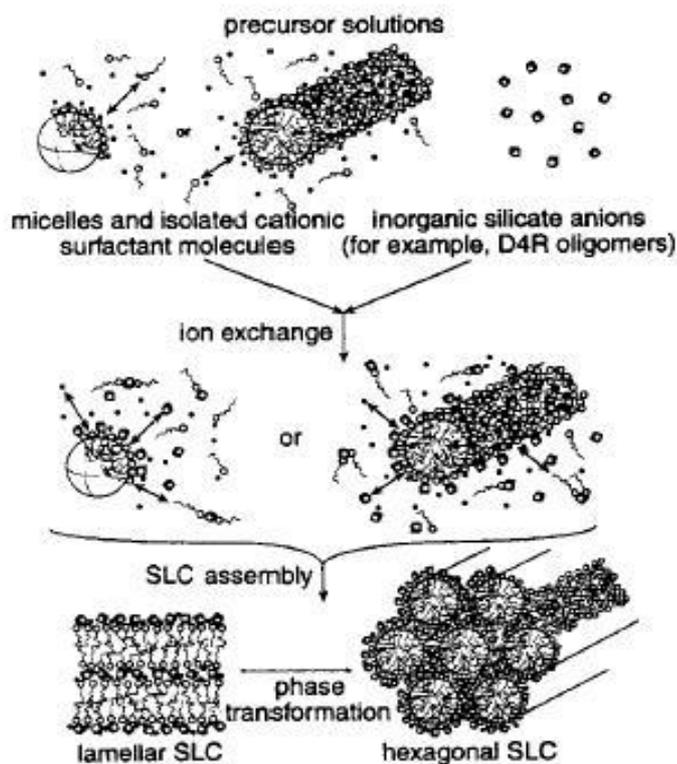


Рис. 1. Механизм кооперативного структурообразования (The cooperative structure direction mechanism) [12]

ством – темплатом (S), сопровождающийся самосборкой жидкокристаллических мезофаз при заданном значении pH с последующей поликонденсацией неорганической компоненты. Термин «мезофаза» применяют, поскольку, с одной стороны, сами вещества по своей природе находятся на границе раздела органической и неорганической областей, а с другой – материал находится еще в активном процессе своей эволюции. Темплат служит центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас.

Процесс формирования мезофазы, как правило, описывается в рамках динамической кооперативной модели (dynamic

cooperative model): самосборка мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) в упорядоченную фазу происходит в соответствии с принципом выравнивания плотности поверхностного заряда между ПАВ и неорганической компонентой [12]. То есть различные мезоструктуры можно получить, регулируя плотность поверхностного заряда мезофазы, геометрию поверхностно-активного вещества и относительные концентрации компонентов синтеза.

Удаление ПАВ (темплата) прокаливанием или экстракцией приводит к образованию полости такого же размера и формы, как темплат. Точность, с которой форма пор повторяет форму темплата, зависит от трех факторов: природы сил взаимодействия темплата и матрицы, в которую он заключен; способности матрицы повторить форму темплата; соотношения размеров темплата и «строительных блоков» матрицы [6].

Возможны различные виды связывания темплата с неорганической составляющей: прямое (S^+T , ST^+) и не прямое ($(S^0H^+)(X^-T^+)$) электростатическое или неспецифическое ван-дер-ваальсовое (S^0T^0) взаимодействие [15].

В качестве темплатов могут выступать ионогенные (фосфорные, карбоновые и сульфокислоты, различные соли алкиламмония или алкилпиридиния), неионогенные поверхностно-активные вещества (первичные амины в щелочной или нейтральной среде, блок-сополимеры, эфиры), а также наноблоки. Источник кремнезема (неорганическая составляющая) – кремнийорганические соединения (тетраметилортосиликат, тетраэтилортосиликат и др.), растворимые силикаты. Значение pH среды поддерживается водным аммиаком, четвертичными метил- или этиламмоний гидроксидами, гидроксидом натрия, серной, соляной или уксусной кислотами. Величина pH реакционной среды определяет равновесие процессов поликонденсации-деполимеризации кремнезема и обуславливает структуру и устойчивость конечного продукта.

В табл. 1 и на рис. 2 представлены типы мезофаз и возможные структуры мезопористых мезофазных материалов, син-

тезированных темплатным способом.

Ключевыми процессами, определяющими пространственную организацию кремнийорганической мезофазы, являются связывание неорганической компоненты с мицеллами ПАВ, гидролиз и полимеризация силикатной составляющей, выравнивание плотности зарядов на границе «гидрофильная оболочка мицелл ПАВ – неорганическая компонента». Варьируя состав гидрогеля, тип и длину ПАВ, pH и ионную силу раствора, можно получить мезопористые мезофазные материалы с различными текстурно-структурными характеристиками.

Влияние состава реакционной среды на текстурно-структурные характеристики показано в табл. 2 и на рис. 3 [2]¹.

Приведенные данные указывают на различия свойств материалов, полученных в разных средах. При выбранных соотношениях компонентов и условиях синтеза в водно-щелочной среде образуется структурно упорядоченный материал типа MCM-48, в спиртово-аммиачной среде – типа MCM-41, в других средах материал содержит несколько фаз или структурно не организован. Форма полученных изотерм (рис. 3, а) адсорбции-десорбции соответствует IV типу (изотермы

Таблица 1

Типы мезофаз и возможные структуры мезопористого мезофазного оксида кремния, синтезированного темплатным способом

Тип мезофазы	Темплат	Структура пор	Диаметр пор, нм
MCM-41	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ (n=6-22, X=Hal, OH)	Гексагональная	2-10
MCM-48	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ (n=6-22, X=Hal, OH)	Кубическая	2-5
MCM-50	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ (n=6-22, X=Hal, OH)	Ламеллярная	4
SBA-15	Pluronic P123 ((EO) ₂₀ (PO) ₇₀ (EO) ₂₀)	Гексагональная	5-30
SBA-16	Pluronic P123 ((EO) ₂₀ (PO) ₇₀ (EO) ₂₀), F127 ((EO) ₁₀₆ (PO) ₇₀ (EO) ₁₀₆)	Кубическая	5-15
SBA-1	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ (n=6-22, X=Hal, OH)+кислая среда	Кубическая	2-15
SBA-3	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ (n=6-22, X=Hal, OH)+кислая среда	Кубическая	3-15
KIT-5	Pluronic P123 ((EO) ₂₀ (PO) ₇₀ (EO) ₂₀), F127 ((EO) ₁₀₆ (PO) ₇₀ (EO) ₁₀₆)	Кубическая	5-15
MAS-5	$C_{16}H_{33}N^+Me_3Br^-$	Гексагональная	3
MSU-V	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ (n=12-22)	Ламеллярная	1,3-2,7

¹ TEOS – тетраэтоксисилан, $Si(C_2H_5O)_4$, 98 %, СТАВ – цетилтриметиламмоний бромид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, Aldrich, EtOH – ректификат 96 % (мас.)

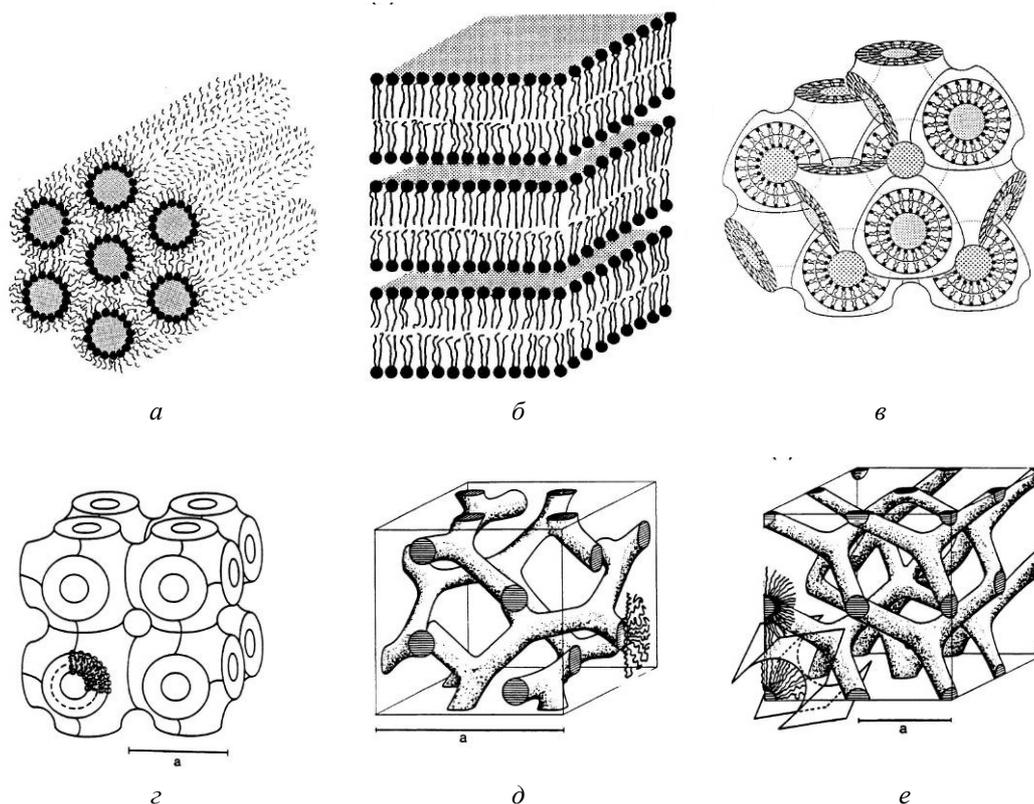


Рис. 2. Возможные структуры мезопористо гомеозофазного оксида кремния: а – гексагональная; б – ламеллярная; в – кубическая $Pn\bar{3}m$; г – $Pn\bar{3}m$; д – кубическая $Ia\bar{3}d$; е – кубическая $Pn\bar{3}m$ типа «rod-like» [16]

Таблица 2

Состав и текстурно-структурные характеристики мезопористого оксида кремния, синтезированного в различных средах

Мольное соотношение	Реакционная среда	pH	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{total} , см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм	$d_{(100)}$, нм	$V_{(100)}$, °2θ
1TEOS:0,44СТАВ: 0,4NaOH:100H ₂ O	водно-щелочная	12,5	1582	0,844	2,13	3,52*	0,24*
1TEOS:0,44СТАВ: 0,4NaOH:10EtOH:100H ₂ O	спиртово-щелочная	12,3	211	0,436	2,55	-	-
1TEOS:0,44СТАВ: 3,5NH ₃ :100H ₂ O	водно-аммиачная	11,6	741	0,905	4,88	4,36	0,62
1TEOS:0,44СТАВ: 3,5NH ₃ :10EtOH:100H ₂ O	спиртово-аммиачная	11,8	1036	0,735	2,84	4,28	0,15
1TEOS:0,44СТАВ: 4HCl:100H ₂ O	кислая	2,0	716	0,920	5,14	8,23	0,10

*- $d_{(211)}$, $V_{(211)}$

с четко выраженной капиллярной конденсацией), что, согласно классификации BDDT, характерно для мезопористых материалов. Для материала, полученного в водно-щелочной среде, характерна высокая удельная поверхность (1582 м²/г) и узкое распределение пор по размерам (табл. 2, рис. 3, кривая 1), о чем говорит крутой подъем в области капиллярной конденсации. Переход к другим средам приводит к заметному снижению удель-

ной поверхности (табл. 2) и расширению области заполнения мезопор (рис. 3, б). В спиртово-щелочной (см. рис. 3, а, кривая 2) и кислой (см. рис. 3, а, кривая 5) средах капиллярная конденсация начинается при более высоких относительных давлениях, появляется гистерезис в области заполнения мезопор, что связано с увеличением их размера и неоднородностью. В случае водно-аммиачной реакционной среды (см. рис. 3, а, кривая 3) на изотерме

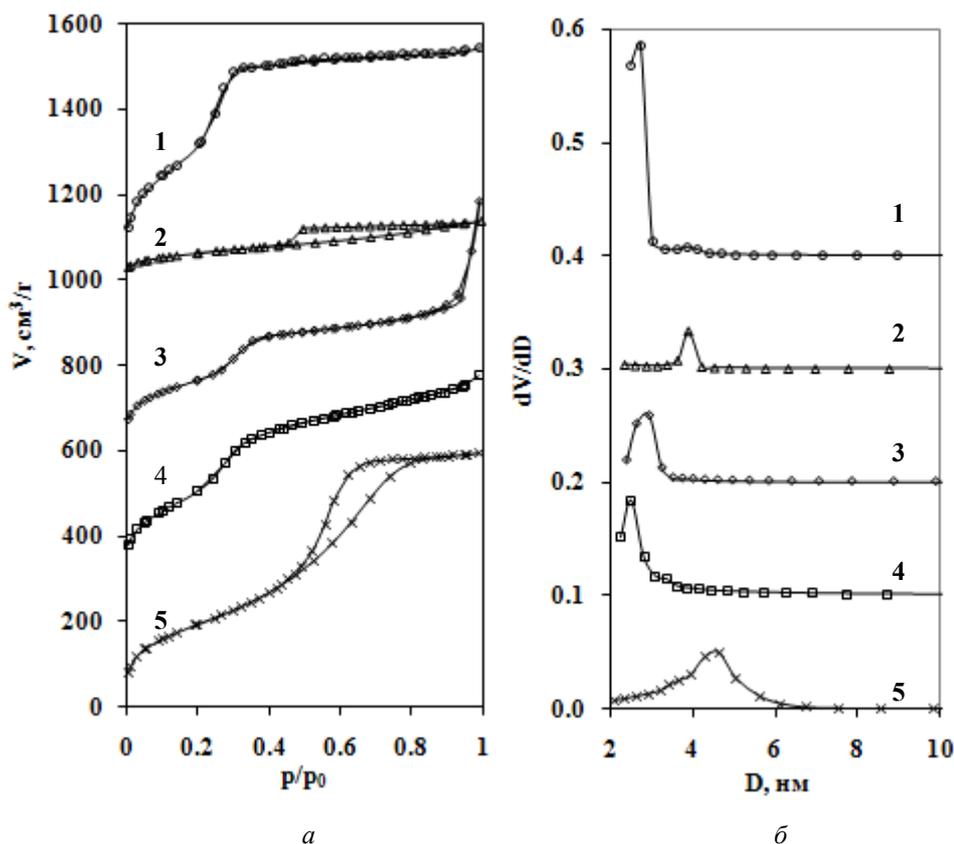


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам для мезопористых материалов (б), полученных в реакционных средах: 1 – водно-щелочной; 2 – спиртово-щелочной; 3 – водно-аммиачной; 4 – спиртово-аммиачной; 5 – кислой

наблюдается второй крутой подъем (в области высоких относительных давлений), что говорит о фазовой неоднородности материала.

Следует подчеркнуть, что при оптимизированном составе реакционной среды первичная организованная мезофаза формируется уже на стадии взаимодействия компонентов при комнатной температуре [5], процессу упорядочения структуры способствует предварительное температурное старение кремнийорганической мезофазы [4] и ее гидротермальная обработка (ГТО) в маточном растворе [5]. Для каждого типа структурной организации эти параметры отличны. Так, например, проведение старения геля при относительно высоких температурах (50–80 °С) существенно расширяет концентрационные пределы существования высокоупорядоченной трехмерной структуры типа MCM-48 [5], а оптимальной температурой ГТО является 100–140 °С [7]. Тогда как для структуры типа MCM-41 опти-

мальная температура ГТО – 100–110 °С [3]. При меньших значениях температуры слишком мала скорость процессов упорядочивания, а при более высоких – слишком велика скорость процессов, приводящих к дезорганизации мезофазы.

Варьируя тип используемых реагентов и условия синтеза можно регулировать диаметр пор и толщину стенок пор конечного материала (см. табл. 1). Например, грубый контроль размера пор в системе SiO₂-ПАВ обеспечивается либо изменением длины «хвоста» ПАВ, либо введением в систему неполярного органического растворителя (рис. 4) [10]. Из рис. 4 видно, что при использовании серии ПАВ C_nH_{2n+1}NMe₃Br, n = 8, 10, 12, 14, 16, размер пор синтезируемого продукта увеличивается на ~ 0,45 нм (рис. 4, а–б) при каждом увеличении n (Δn = 2), наличие мезителена в реакционной среде также способствует увеличению диаметра пор (рис. 4, в–г).

Толщина стенок оксида кремния зави-

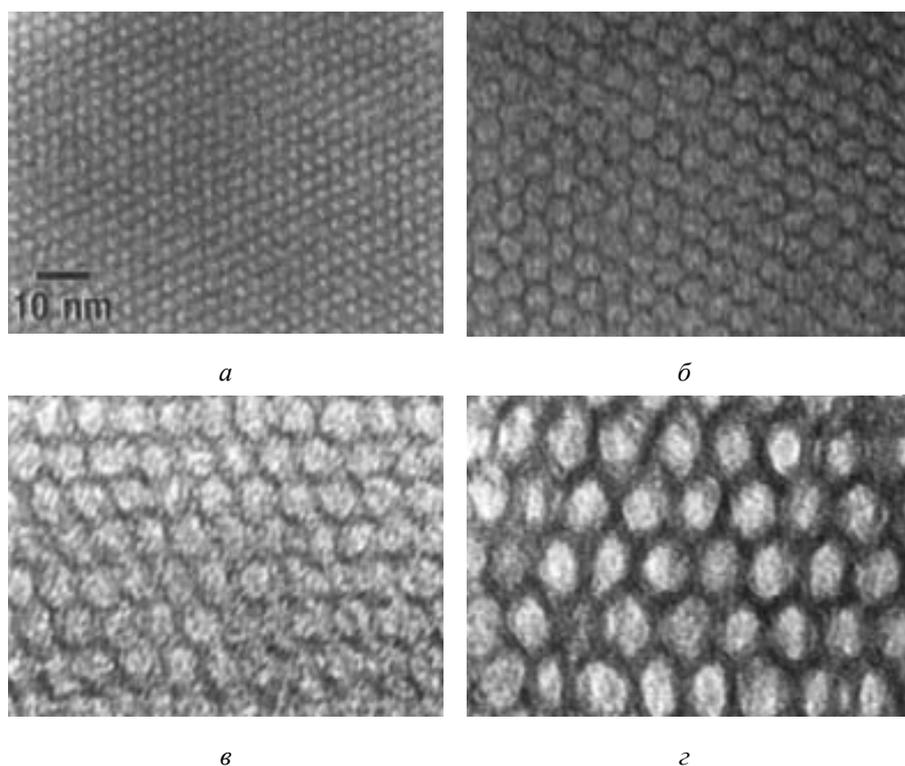


Рис. 4. Микрофотографии образцов МСМ-41:
 а – темплат $C_8H_{17}NMe_3Br$, $d=2$ нм; б – темплат $C_{16}H_{33}NMe_3Br$, $d=4$ нм;
 в – темплат $C_{16}H_{33}NMe_3Br+Me_3C_6H_3$ (отношение $C_{16}H_{33}NMe_3Br/Me_3C_6H_3=2$),
 $d=6,5$ нм; г – темплат $C_{16}H_{33}NMe_3Br+Me_3C_6H_3$ (отношение
 $C_{16}H_{33}NMe_3Br/Me_3C_6H_3>3$), $d=10$ нм [5]

сит от типа взаимодействия темплат-матрица. Силикатные мезофазы, приготовленные на основе нейтральных ПАВ, имеют более толстые стенки пор ($\geq 1,7$ нм), чем мезофазы, синтезированные на основе ионных ПАВ (0,8–1,3 нм) [15].

Также ключевым параметрам синтеза, кроме температуры, является и время синтеза. В работе [7] прослежена зависимость между температурой и временем ГТО. Так, для $C_{12}TMA^+$ наиболее совершенная структура формируется после 225–250 часов ГТО при 140 °С, тогда как при температуре 120 °С для ее формирования требуется 300 часов. В то же время при увеличении температуры ГТО сокращает время существования упорядоченной мезофазы [7, 13].

В работе [17] рассматривается эволюция первичной мезофазы при увеличении продолжительности ГТО от 3 до 72 часов. Для материалов типа МСМ-48, синтезированных в водно-щелочной среде, увеличение продолжительности ГТО от 3 до 24 часов приводит к увеличению величин адсорбции, сужению области капилляр-

ной конденсации, росту удельной поверхности материала, объема мезопор (табл. 3) и их однородности по размеру. На кривых распределения пор по размерам появляется ярко выраженный максимум в области $D = 2,5$ нм. Увеличение времени ГТО до 48 часов не приводит к значительным изменениям текстурных параметров. При 72-часовой ГТО уменьшаются текстурные показатели материала – удельная поверхность, объем пор (см. табл. 3). При этом капиллярная конденсация смещается в область более высоких относительных давлений и появляется на изотерме гистерезис, связанный с увеличением диаметра пор и их неоднородностью. Для материалов типа МСМ-41, синтезированных в спиртово-аммиачной среде, ГТО в течение 3 часов оказывается недостаточной для формирования упорядоченной структуры, что проявляется в довольно широком разбросе в распределении пор по размеру, смещении максимума на кривых распределения пор по размеру в область микропор. Дальнейшее увеличение продолжительности ГТО при-

Текстурно-структурные характеристики мезопористого мезофазного оксида кремния

Мольное соотношение	T, °C	Время, ч	S _в в _т , м ² /г	V _т о _т а _л , см ³ /г	D _в л _н , нм
1TEOS:0,44СТАВ:0,4NaOH:100H ₂ O	120	3	1337	0,97	2,9
		24	1608	0,97	2,4
		48	1556	0,94	2,4
		72	438	0,51	4,6
1TEOS:0,44СТАВ:0,03TTSS:0,4NaOH:100H ₂ O		3	1626	0,97	2,4
		24	1650	1,01	2,5
		48	1760	1,10	2,5
		72	1522	0,88	2,3
1TEOS:0,22СТАВ:3,5NH ₃ :90H ₂ O:10EtOH	100	3	1223	0,72	2,4
		24	1212	0,75	2,5
		48	1264	0,76	2,4
		72	1203	0,73	2,4
1TEOS:0,22СТАВ:0,03TTSS:3,5NH ₃ :100H ₂ O:10EtOH		3	1267	0,79	2,4
		24	1233	0,73	2,4
		48	1184	0,71	2,4
		72	1179	0,70	2,4

водит к получению материала с однородной системой пор, что проявляется в сужении области капиллярной конденсации на изотермах адсорбции и появлению четко выраженного максимума на кривых распределения пор по размеру [17]. Упорядоченность материала возрастает при переходе от 24 часов ГТО к 72 при постоянстве текстурных характеристик (табл. 3). ГТО более 72 часов приводит к перереорганизации гексагональной структуры в биконтинуальную кубическую, что подтверждает предположение о сохранении высокой подвижности кремнекислородного каркаса.

Таким образом, структура и текстура конечного продукта находятся в прямой зависимости от используемых ПАВ, источника кремния и условий синтеза.

Проведенные исследования показали,

что наличие уникальных свойств (большая удельная поверхность, упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам) и возможность регулирования их в широких пределах открывают большие возможности использования мезопористого мезофазного оксида кремния в различных областях науки, технологии и производства, таких как адсорбция, катализ, разделение, ионный обмен, адресная доставка, фотоэлектроника. Работы в этой области до сих пор актуальны и являются областью активного научного интереса. Разрабатываются и синтезируются все новые силикатные мезопористые мезофазные материалы, путем поверхностного и структурного модифицирования совершенствуются свойства уже существующих материалов, развиваются новые технологии их получения.

Библиографический список

1. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
2. Влияние состава реакционной среды на структурно-текстурные характеристики мезопористого диоксида кремния / И.И. Лебедева, Н.Б. Кондрашова, В.И. Карманов, Е.В. Саенко, В.Н. Стрельников // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1308–1311.
3. Влияние температурно-временных режимов на текстурные и структурные свойства мезопористого диоксида кремния, полученного в аммиачно-спиртовой среде / Н.Б. Кондрашова, И.И. Лебедева, Е.В. Саенко, В.А. Вальцифер // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1320–1323.
4. Лысенко Н.Д., Швец А.В., Ильин В.Г. Область концентраций и условия темплатного структурообразования кремнеземных мезопористых молекулярных сит типа МСМ-48 // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т.44. – № 3. – С. 186–190.
5. Романников В.Н., Фенелонов В.Б., Деревянкин А.Ю. Физико-химические особенности формирования силикатных пористых мезофаз. Сообщение 2. Влияние размера молекул поверхностно-активного катиона // Изв. АН. Сер.хим. – 1999. – Т. 48. – № 10. – С. 1852–1856.

6. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокomпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – №9. – С. 974–998.
7. Физико-химические особенности формирования силикатных пористых мезофаз. Сообщение 4. Влияние продолжительности и температуры гидротермальной обработки на структурно-текстурные свойства / А.Ю. Деревянкин В.Б., Фенелонов, А.Н. Шмаков, В.Н. Романников // Изв. АН. Сер.хим. – 2001. – Т. 51. – № 2. – С. 171–175.
8. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 5. – С. 460–483.
9. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. 52. – №2. – С. 92–100.
10. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 10834–10843.
11. Bhattacharyya S., Lelong G., Saboungi M.-L. Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review // J. of Experimental Nanoscience. – 2006. – Vol. 1. – № 3. – P. 375–395.
12. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies / A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull [et al.] // Science. – 1995. – Vol. 267. – P. 1138–1143.
13. Doyle A.M., Ahmed E., Hodnett B.K. The evolution of phase during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48 // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 116. – №. 1. – P. 50–55.
14. Medine G.M., Zaikovskii V., Klabunde K.J. Synthesis and Adsorption Properties of Intimately Intermingled Mixed Metal Oxide Nanoparticles // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14. – P. 757–763.
15. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials// Microporous and Mesoporous Mater. – 2009. – Vol. 125. – P. 170–223.
16. Seddon J.M., Templer R.H. Polymorphism of Lipid-Water Systems / ed. by R. Lipowsky and E. Sackmann. Handbook of Biological Physics. – 1995. – P. 97–160.
17. Surfactant template-treated silica with adjustable properties: synthesis and research. The Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metal Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials. Proceedings of the tenth Israeli-Russian Bi-National Workshop. / V.A. Valtsifer, E.V. Saenko, N.B. Kondrashova, I.I. Lebedeva, V.N. Strelnikov – Jerusalem, Israel, 2011. – P. 39–44.
18. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials / T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kirida, C. Kato // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1990. – Vol. 63. – P. 988.