

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**Карасёв С.В.,****Научный руководитель профессор, доктор химических наук Кирик С.Д.*****Сибирский федеральный университет******Институт цветных металлов и материаловедения***

Пористые материалы, их свойства и способы получения уже более 250 лет находятся в поле пристального внимания, как со стороны фундаментальной науки, так и с точки зрения их практического применения. Потребность в изменении размеров пор микропористых цеолитов послужила толчком к открытию мезопористых материалов.

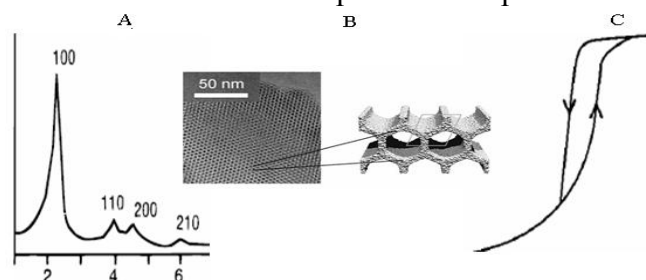
В соответствии с системой ИЮПАК, мезопористые вещества – это вещества, диаметр пор которых варьируется в диапазоне между 2 и 50 нм. После публикаций Бека (1992 г.) химия мезопористых мезоструктурированных материалов (МММ) стала самостоятельной областью.

Эти материалы, подобно цеолитам, можно называть молекулярными ситами, так как они способны разделять молекулы по размерам. Размер пор в цеолитах изменяется в диапазоне 0.3–1.2 нм, МММ расширяют диапазон молекулярных сит до 10 нм и более. Кроме того, например, МСМ-41 превосходит все известные типы цеолитов по величине удельной поверхности и объему пор, по крайней мере, в два раза, что важно при их использовании в катализе и адсорбции.

Материал типа МСМ-41 является наиболее ярким и хорошо изученным представителем семейства мезопористых материалов на основе диоксида кремния. Структура материала МСМ-41 представляет собой каркас в форме пчелиных сот, диаметр которых составляет около 3,5 нм. Стенки пор МСМ-41 на молекулярном уровне аморфны и имеют толщину порядка 0,8 нм. Удельная поверхность материала варьируется в пределе от 1000-1200 м²/г, объем пор достигает 1 см³/г.

Сформировать такую структуру оказалось возможным с помощью темплатного метода, используя мицеллы различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве шаблона.

На рисунке 1 показано схематическое строение материала типа МСМ-41



А – рентгенограмма материала МСМ-41; В - электрономикроскопическая картина и схематическое изображение одномерных пор; С – схема изотермы материала МСМ-41

Рисунок 1 –Основные характеристики материала МСМ-41

Типичный синтез мезопористых материалов включает три основные стадии: стадия первичного осаждения материала (формирование первичной структуры материала), ГТО (гидротермальная обработка), прокаливание полученных образцов (удаление катионов ПАВ).

При синтезе MCM-41 в качестве источника кремния применяют различные кремнесодержащие соединения: кремнеорганические соединения, (тетраэтоксисилан) и кремнеорганические ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (кр), SiO_2 и др.).

Синтез MCM-41 проводят как в кислой, так и в щелочной среде. При наиболее распространенном «щелочном» синтезе в качестве щелочных агентов применяют растворы гидроксидов щелочных металлов или водный раствор аммиака, а при «кислом» – растворы минеральных кислот. Суть всех методик заключается в создании условий для образования в растворе силикатных ионов и их дальнейшего взаимодействия с ионами ПАВ.

Стадия первичного осаждения осуществляется путем саморганизованной сборки структуры из неорганического компонента на мицеллярной поверхности поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Например, ПАВ, обычно используемые для получения MCM-41, описываются формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ с $n = 12-18$. В воде такие молекулы диссоциируют с образованием алкиламмониевого катиона с гидрофильной "головой" $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ и гидрофобным нейтральным "хвостом" $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-1}]$. Уже при очень малых концентрациях в воде эти ионы ПАВ образуют цилиндрические мицеллы, поверхность которых образована положительно заряженными головами. При введении в такой мицеллярный раствор противоположно заряженных неорганических комплексов, например, анионов $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, эти анионы сорбируются на поверхности мицеллы, вытесняя "собственные" противоионы ПАВ. Одновременно такие мицеллы самопроизвольно образуют регулярную гексагональную упаковку. Далее неорганические комплексы, сорбированные на поверхности мицеллы и в межмицеллярном объеме, полимеризуются (обычно — при нагревании), взаимодействуя друг с другом за счет реакции дегидратации. В результате между мицеллами образуется каркас из аморфной фазы SiO_2 . Органическая часть мицеллы после сушки выжигается прокалкой на воздухе при $400-700^\circ\text{C}$ (или экстрагируется) и остается твердый МММ. (рисунок 2)



Рисунок 2

После выхода в свет статьи группы ученых из корпорации Мобайл (Mobil Corporation) для анализа МММ сложился комплекс методов, с помощью которых определяются их характеристики. Этот комплекс включает в себя рентгеновскую дифракцию, газовую адсорбцию, электронную микроскопию и другие методы, в зависимости от поставленных задач.

Основную роль в исследовании структуры МММ играет рентгеновская дифракция, предназначенная для качественного анализа типа структуры. Через регистрацию набора пиков, их положения, и их относительных интенсивностей определяется тот или иной тип структуры (гексагональная, кубическая, ламеллярная) материала. На рисунке 3 приведена рентгенограмма, характерная для материала типа MCM-41. На рентгенограмме присутствуют четыре отчетливых пика, зарегистрированные при низких угловых значениях ($2\theta=10^\circ$). Данный тип

рентгенограммы свидетельствует о наличие гексагональной структуры (группа симметрии rbm).

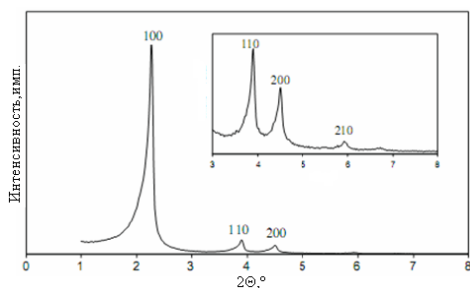


Рисунок 3 – Рентгенограмма материала типа MCM-41

Адсорбционные измерения служат для получения количественной информации о текстурных свойствах мезопористых материалов. В экспериментальной основе метода лежит регистрация изотерм адсорбции. Под изотермой адсорбции понимается зависимость количества адсорбированного вещества (V^s) от равновесного давления (P/P_s) при постоянной температуре. На рисунке 4 представлены пять основных типов изотерм адсорбции (классификация BDDT). Изотермы типа IV и V характерны для мезопористых веществ.

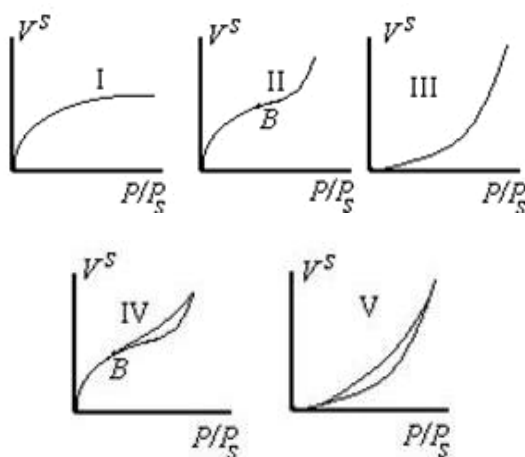
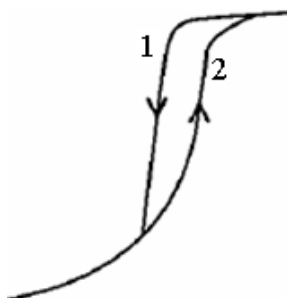


Рисунок 4– Основные типы изотерм адсорбции по классификации БДДТ.

Материалу типа MCM-41 присуща изотерма IV типа (рисунок 5).



1 – ветвь десорбции; 2 – ветвь адсорбции

Рисунок 5 – Общий вид изотермы адсорбции материала типа MCM-41

Данная изотерма ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезоразмерных порах, что характеризуется увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении. Изотерма показывает наличие капиллярного гистерезиса между ветвями адсорбции и десорбции. Нижняя ветвь петли (ветвь адсорбции) свидетельствует о постепенной конденсации газа в системе, а верхняя ветвь (ветвь десорбции) – о постепенном удалении газа из системы.

Для получения визуальной информации о структуре МММ применяется метод электронной микроскопии. Электронная микроскопия позволяет получать прямую визуальную информацию о структуре мезопористого материала.

На рисунке 6 представлен электрономикроскопический снимок материала типа МСМ-41.

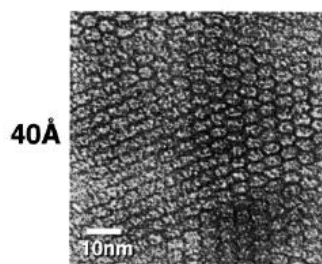


Рисунок 6 – Электрономикроскопический снимок МСМ-41

Перспективные свойства мезопористых материалов привлекают к ним внимание ученых из разных областей, таких как медицина, химия, нефтепереработка и др. В настоящий момент МММ применяются в качестве катализаторов, носителей для катализаторов, адсорбентов, селективных мембран, а также матриц для получения однородных по размеру наноструктур и большого числа функциональных композитных материалов.