

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО УПОРЯДОЧЕННОГО СИЛИКАГЕЛЯ СО СТРУКТУРОЙ MCM-41

Е.В. Вышегородцева, А.С. Горбунова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vyshgorodtseva_elena@mail.ru

SYNTHESIS OF MESOPOROUS ORDERED SILICA WITH STRUCTURE OF MCM-41

E.V. Vishegorodtseva, A.S. Gorbunova

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vyshgorodtseva_elena@mail.ru

Abstract. *Mesoporous ordered silica with structure of MCM-41 were prepared by template synthesis using sodium silicates as precursor of silica. It was shown that prepared materials had specific surface area above 1000 m²/g and pore volume of 0,84–1,14 cm³/g. The structure of MCM-41 formed by self-assembly of silica molecules with surfactant molecules (CTAB) possessed a hexagonal arrangement of uniformly sized mesopores of 2,5–4,0 or 3-5 nm. Thus, template synthesis allows creating stable silica with specified porous structure, which may be used as support for heterogeneous catalysts and functional nanomaterials.*

Введение. Силикагель широко используют в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов, поскольку они обладают развитой поверхностью и высокой пористостью. Пористая структура силикагелей может регулироваться как на стадии синтеза, так при последующей обработке. Основным способом получения силикагелей является золь-гель метод, основанный на формировании золя оксида кремния, чаще всего из силиката натрия или тетраэтоксисилана (ТЭОС), с последующим переводом коллоидной системы в гель. Новым подходом к синтезу силикагелей с узким распределением пор по размерам является темплатный синтез, основанный на использовании различных ПАВ (или других выгорающих добавок) в качестве темплата (шаблона) при формировании сетки геля. Таким методом получают мезопористый упорядоченный силикагель MCM-41, который имеет высокую удельную поверхность (более 1000 м²/г) при объёме пор более 1 см³/г, представляющий большой интерес в качестве сорбента (из-за высокой сорбционной ёмкости), носителя для катализаторов и основы для других функциональных наноматериалов [1]. Структура MCM-41 представляет собой гексагональную упаковку цилиндров оксида кремния правильной формы (рис. 1) [2]. В качестве темплата для синтеза MCM-41 используется цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), образующий в водных растворах при концентрации более 0,035 моль/л – цилиндрические мицеллы [3], определяющий направленный сбор предшественника оксида кремния с формированием упорядоченной системы гибридной композитной системы. При прокаливании в атмосфере воздуха происходит выгорание органического темплата с получением мезопористого силикагеля.

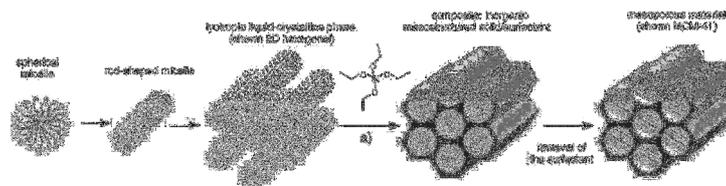


Рис. 1. Схема темплатного синтеза MCM-41 [2]

Наиболее подробно описано получение MCM-41 с использованием ТЭОС в качестве кремнийсодержащего предшественника, что обусловлено возможностью получения силикагеля высокой чистоты. Однако использование дорогостоящего ТЭОС, образование легкогорючего этанола в качестве со-продукта и другие сложности ограничивают производство MCM-41. Использование более доступного и безопасного предшественника оксида кремния – силиката натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) – представляется перспективным для получения MCM-41, однако темплатный синтез на основе силиката натрия не достаточно изучен. Недостатком силикагелей, получаемых из силиката натрия, является наличие примеси натрия и алюминия, которые могут оказывать существенное влияние как на процессы, протекающие при синтезе силикатов, так и на структуру и свойства получаемого материала. В связи с этим, целью работы является изучение влияния условий синтеза на структуру и свойства материала MCM-41, получаемого при использовании силиката натрия в качестве предшественника оксида кремния.

Материалы и методы исследования. Синтез MCM-41 проводили в щелочной среде (pH=11–12) из водного раствора силиката натрия, полученного растворением силикатной глыбы с Si/Na=3 в воде. Синтез MCM проводили при варьировании соотношения ЦТАБ:H₂O:Na₂O:6SiO₂. **MCM-41 (1)** получен при мольном соотношении 0,51ЦТАБ:64,78H₂O:0,015Na₂O:SiO₂ [4], **MCM-41 (2b)** – при соотношении компонентов 0,13ЦТАБ:532,1H₂O:0,015Na₂O:SiO₂ [5]. Полученную смесь автоклавировали при 110 °С в течение суток, сушили трое суток при температуре 50 °С, фильтровали и прокаливали при нагреве со скоростью 1 град/мин до 540 °С и выдержке при этой температуре в течение 10 часов. Силикагель **MCM-41 (2a)** получен при втором мольном отношении, но без проведения гидротермальной обработки.

Изучение структуры проводилось методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости «3Flex» (Micromeritics, USA). Величину удельной поверхности определяли по спрямлению изотермы адсорбции в координатах уравнения BET в диапазоне p/p_0 0,05–0,20, для построения распределения пор по размерам использовали метод ВЖ-Desorption.

Результаты. На рис. 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для полученных силикагелей. Для всех изотерм характерна значительная величина адсорбции азота в области низких относительных давлений ($< 0,1$), что указывает на наличие значительного количества микропор в этих образцах. Скачок в области 0,2–0,4 p/p_0 указывает на наличие упорядоченной структуры мелких мезопор, что согласуется с литературой и подтверждает получение материала со структурой MCM-41 [1]. Для изотермы силикагеля MCM-41 (1) характерно присутствие петли гистерезиса, указывающей на наличие неупорядоченных мезопор. Для всех полученных образцов характерно узкое распределение пор по размерам (рис. 2б): MCM-41(1) характеризуется наличием пор с диаметром пор 3–5 нм, в структуре MCM-41(2a) и MCM-41(2b) преобладают поры диаметром 2,5–4 нм.

Для силикагеля MCM-41(1), синтезированного с большей концентрацией ЦТАБ характерны высокие значения удельной поверхности (1091 м²/г) и объема пор (1,14 см³/г). Средний диаметр пор

составляет 4,1 нм. Силикагели, синтезированные во втором опыте, также характеризуются ещё более высокими значениями удельной поверхности (более $1300 \text{ м}^2/\text{г}$) при чуть меньшем объеме пор (около $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$). МСМ-41(2b) отличается наибольшей степенью упорядоченности среди синтезированных силикагелей, об этом свидетельствует наиболее резкая ступень на изотерме адсорбции десорбции (рис. 2а) и наибольший объём пор при самом узком распределении (рис. 2б), что указывает на благотворное влияние гидротермальной обработки на формирование упорядоченной пористой структуры.

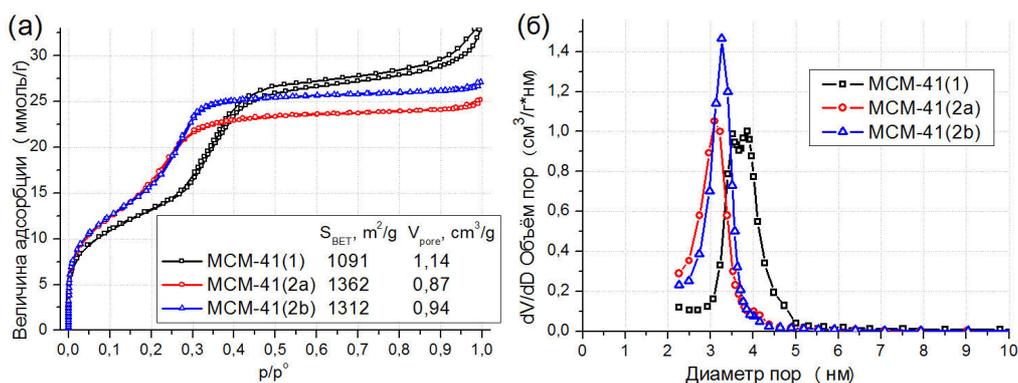


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота, удельная поверхность (S_{BET}), объём пор (V_{pore}) (а) и распределения пор по размерам(б) для синтезированных силикагелей МСМ-41

Выводы. Таким образом, силикагели, полученные из силиката натрия, имеют структуру материала МСМ-41. При этом образцы, прошедшие гидротермальную обработку, имеют более высокую степень упорядоченности. Механизм образования МСМ-41 зависит от концентрации ЦТАБ [5]. При этом показано, что одним из путей к экономической целесообразности получения МСМ-41 является уменьшение количества ПАВ, вводимого при синтезе и сокращение времени гидротермальной обработки. Оптимизация условий синтеза МСМ-41 из силиката натрия, недорогого и экологичного сырья, и относительно небольшого количества ПАВ позволит получать уникальный упорядоченный наноматериал, гетерогенные катализаторы и другие функциональные материалы на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taguchi A., Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – №77. – P. 1–45.
2. Gibson L.T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air // Chemical Society Reviews. – 2014. – №43. – P.5163–5172.
3. Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. Размеры мицелл в водных растворах цетилтриметиламмоний бромида – исследование методом ЯМР диффузомерии // Вестник казанского технологического университета. – 2009. – №6. – С.45–51.
4. Chen C.Y., Li H.X., Davis M.E. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and Characterization of MCM-41 // Microporous materials. – 1993. – №2. – P. 17–26.
5. Cai Q., Lin W.Y., Xiao F.S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration // Microporous materials. – 1999. – №32. – P. 1–15.