Sylwia PASIECZNA-PATKOWSKA,
Tomasz OLEJNIK

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
sylwia.pasieczna@poczta.umcs.lublin.pl

Rozdział 4

BADANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MODYFIKOWANYCH GRUPAMI AMINOWYMI MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH

Streszczenie

Niniejszy artykuł stanowi krótki przegląd metod syntezy oraz badań fizykochemicznych materiałów krzemionkowych niemodyfikowanych, modyfikowanych grupami aminowymi oraz domieszkowanych niklem. Opis charakterystyki fizykochemicznej modyfikowanych grupami aminowymi materiałów krzemionkowych oparto na wynikach badań własnych.

1. Wprowadzenie

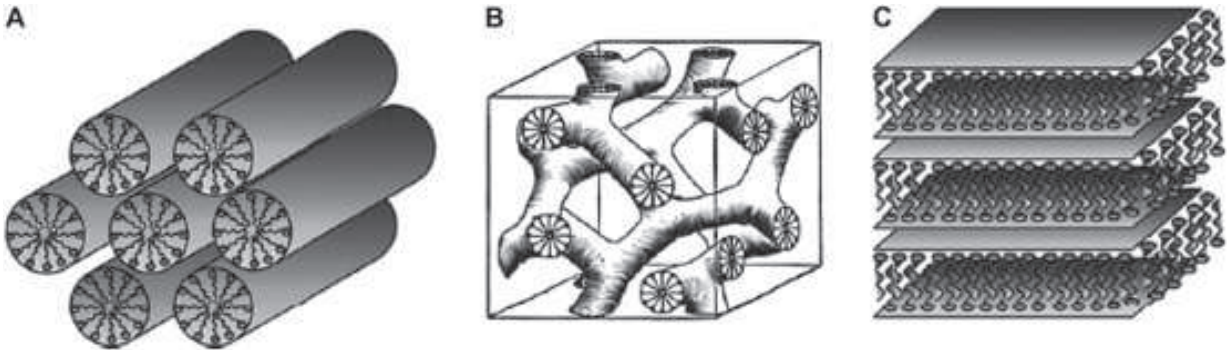
Od czasu wprowadzenia pojęcia „sita molekularne" i syntezy pierwszych mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych, nauka i praktyczne zastosowanie tych materiałów przeżyły niezmiernie intensywny rozwój. Literatura opisująca właściwości i zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych jest bardzo bogata. Można w niej znaleźć wyniki dokładnych badań materiałów krzemionkowych jako nowoczesnych adsorbentów i katalizatorów, na których powierzchni mogą zachodzić procesy sorpcyjne i katalizowane reakcje chemiczne, bardzo trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia bez ich udziału. Specyficzne właściwości fizykochemiczne tych adsorbentów powodują, że katalizując reakcje chemiczne, umożliwiają ich prowadzenie w niskich temperaturach i pod niskim ciśnieniem, co pozwala na zmniejszenie kosztów procesu technologicznego. Możliwość precyzyjnej syntezy tych adsorbentów pozwala uzyskiwać ściśle określone wymiary porów i zapewnia ich dużą jednorodność. Pozwala to uniknąć ograniczeń sterycznych, występujących w przypadku innych grup katalizatorów (adsorbentów), w których centra aktywne znajdują się w niedostępnych dla reagentów porach wewnątrz przestrzeni adsorpcyjnej. Znaczący postęp w badaniach dotyczących zastosowania uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych w katalizie chemicznej związany jest z nanoszeniem na powierzchnię tych adsorbentów związków kompleksowych. Przyłączenie do powierzchni różnych ligandów umożliwia otrzymanie materiałów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.

2. Rodzaje mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ich synteza i modyfikacje

Mezoporowate materiały krzemionkowe przyciągają zainteresowanie w ostatnich latach ze względu na ich wykorzystanie w katalizie jako nośniki, do rozdzielania różnych związków, jako nośniki, czy w urządzeniach optycznych. Stosowanie oligomerów i polimerów jako szablonów w syntezie mezoporowatych krzemionek doprowadziło do powstania dogodnych dróg syntezy materiałów z odpowiednio dostosowaną strukturą porów i pożądaną formą morfologiczną cząstek.

Źródłem krzemionki w syntezach materiałów mezoporowatych są najczęściej tetraetoksysilan (TEOS) lub tetrametoksysilan (TMOS), ale synteza możliwa jest również przy użyciu tańszego i wygodniejszego źródła jakim jest krzemian sodu lub H_2SiF_6.

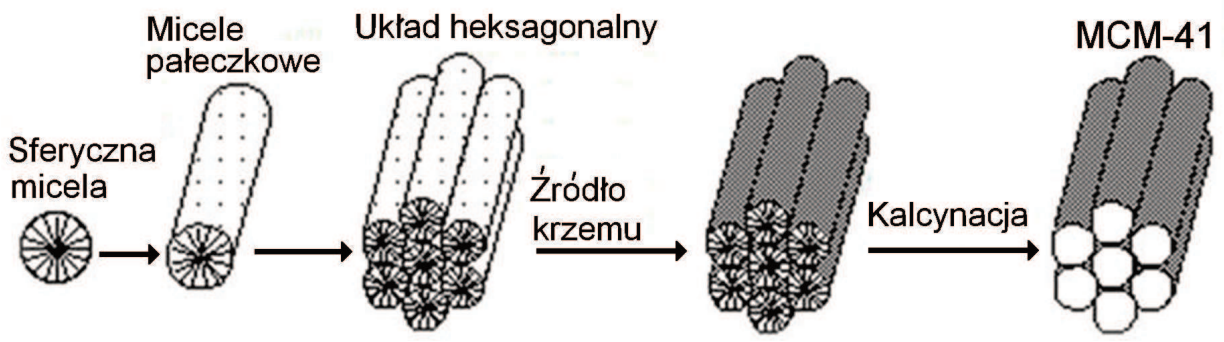
Opublikowana w 1992 r. przez firmę Mobil R&D Corporation synteza mezoporowatych sit molekularnych typu M41S stała się przyczyną intensywnych badań nad materiałami mezoporowatymi. Synonimem mezoporowatych sit molekularnych jest termin „uporządkowane materiały mezoporowate" (ang. *large – pore mesoporous structures* lub *ordered mesoporous structures*). Przedstawicielem grupy sit molekularnych typu M41S jest MCM-41 (MCM – *Mobil Composition of Matter* [1]). Ma on heksagonalne ułożenie porów o średnicy od 15 do 100 Å, a powierzchnia właściwa jest większa niż 700 m^2/g [2]. Do syntezy tego typu materiałów wykorzystywane są różne źródła krzemionki, np.: TEOS lub TMOS, jak również sam proces otrzymywania jest prowadzony w rozmaitych warunkach. Do budowy specyficznych sieci materiałów M41S o strukturze plastra miodu stosuje się różne środki powierzchniowo czynne. Mogą być to związki zarówno kationowe czy anionowe, jak i niejonowe, które w zależności od warunków syntezy mogą powodować powstanie struktury heksagonalnej – MCM-41, regularnej – MCM-48 i lamelarnej – MCM-50 (Rys. 1 [3]). Mechanizm otrzymywania MCM-41 nie jest jednoznacznie opisany w literaturze i istnieje wiele teorii na ten temat.



Rys. 1. Przykładowe struktury materiałów typu M41S: A – MCM-41, B – MCM-48, C – MCM-50 [3].

Cząsteczki surfaktantu (z grupą hydrofilową i hydrofobowym łańcuchem węglowodorowym) dążą do samoorganizacji, łącząc się w agregaty o różnych kształtach w zależności od temperatury i stężenia. Po osiągnięciu krytycznego stężenia micelizacji (*critical micelle concentration,* CMC) tworzą się kuliste micele. Powierzchnię zewnętrzną miceli tworzą grupy hydrofilowe, a łańcuchy hydrofobowe są skierowane do wnętrza miceli. Dalszy wzrost stężenia powoduje agregację miceli kulistych do cylindrycznych lub pałeczkowatych. Mechanizm przedstawiony przez Beck'a zakłada istnienie związku między symetrią mezofazy, a produktem końcowym [2]. Rozpuszczalnik tworzy nieorganiczne ściany w oparciu o strukturę ciekłokrystaliczną surfaktantu. Prawdopodobnie krzemiany gromadzą się na tych strukturach, gdyż anionowe organiczne fazy docierają do obszaru rozpuszczalnika, aby

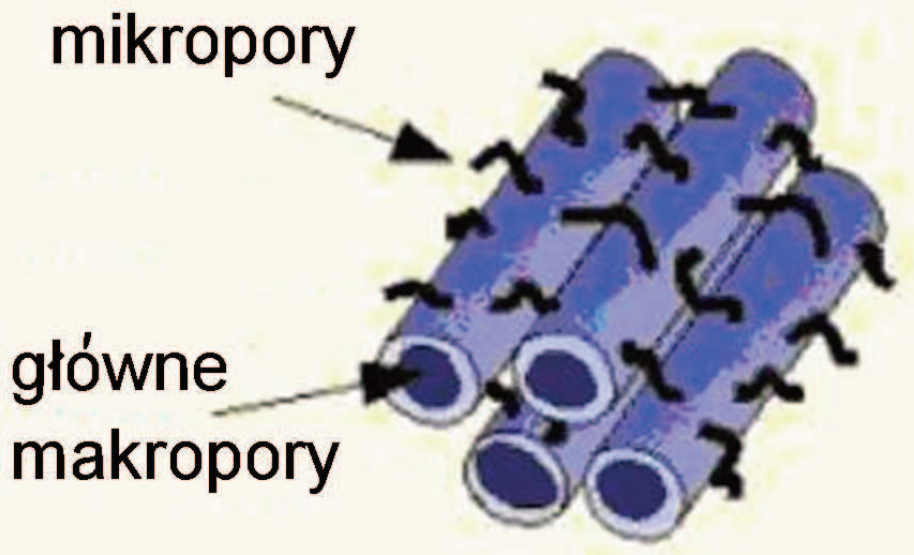
zrównoważyć dodatnio naładowaną powierzchnię miceli. Schemat zaproponowany przez Beck'a przedstawia Rys. 2 [2].



Rys. 2. Mechanizm syntezy MCM-41 zaproponowany przez Beck'a [2].

Wielu naukowców wniosło nowe elementy do syntezy MCM-41. Chen i współpracownicy uważali, że micele najpierw są pokrywane dwoma lub trzema warstwami krzemianu, a dopiero potem tworzą strukturę heksagonalną [4]. Natomiast Huo i współpracownicy stwierdzili, że synteza MCM-41 zachodzi wg mechanizmu bazującego na odpowiednim dopasowaniu gęstości ładunku i rozmiaru grupy hydrofilowej surfaktantu. W tym przypadku nie tworzą się przejściowe pałeczkowate micele [5].

Ponad dekadę po odkryciu dwuwymiarowych regularnych heksagonalnych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41, przeprowadzono wiele badań w celu zsyntezowania, scharakteryzowania i znalezienia katalitycznego zastosowania dla tych materiałów i podobnych do nich SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), które posiadają taką samą symetrię (p6mm), ale przygotowywane są za pomocą niejonowych, a nie kationowych, surfaktantów. To niezwykłe zainteresowanie wynika z wielu pożądanych cech SBA-15, wliczając w to możliwość dostosowania wielkości porów, wysoki stopień uporządkowania struktury, łatwość syntezy, dostępność ekonomiczną łatwych dróg syntezy, wysoką stabilność hydrotermiczną/termiczną. Początkowo SBA-15 uznano za analog MCM-41 o wyjątkowo dużych porach, o strukturze plastra miodu z kanałowymi porami. Potem pojawiło się wiele dowodów o mikroporowatości SBA-15, choć były i takie, które temu zaprzeczały. Mikroporowatość w SBA-15 jest konsekwencją faktu, że templat może przenikać przez ściany krzemionki w trakcie syntezy [6] (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat przedstawiający strukturę materiałów SBA-15.

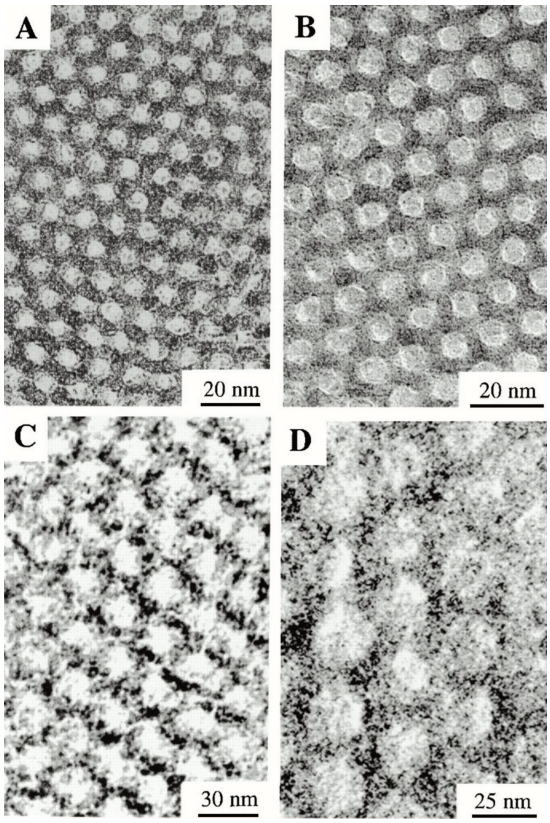
Synteza wysoce uporządkowanych heksagonalnych mezoporowatych materiałów krzemionkowych SBA-15 z możliwością dostosowania rozmiaru porów (do 300 Å) jest oparta na amfifilowych kopolimerach blokowych, które pełnią funkcję matrycy organicznej. W szczególności odpowiednie są trójblokowe kopolimery poli(tlenków alkilenów) jak np. PEO-PPO-PEO (poli(tlenek etylenu)-poli(tlenek propylenu)-poli(tlenek etylenu)), ze względu na ich mezostrukturalne właściwości, amfifilowy charakter, niską cenę, powszechną dostępność i biodegradowalność. Wodny roztwór o pH=1 z rozpuszczonym kopolimerem trójblokowym daje możliwość otrzymania uporządkowanych materiałów o heksagonalnej dwuwymiarowej mezostrukturze i krzemionkowych ścianach o jednolitej grubości (31 do 64 Å). Grubość ścianek tak otrzymanych struktur jest większa niż w materiałach otrzymywanych przy użyciu surfaktantów kationowych jak np. MCM-41, co prowadzi do większej stabilności hydrotermalnej. Zarówno rozmiar porów jak i grubość ścianek można regulować przez zmianę temperatury (35°C do 140°C) i czasu wygrzewania (11 do 72 godz.) w roztworze reakcyjnym.

W tym samym czasie co SBA-15 zostały również spreparowane cztery rodzaje dobrze zdefiniowanych kompozytów krzemionkowych, które wykazują trójwymiarową strukturę: MCM-48 (Ia3d), SBA-1 (Pm3n), SBA-2 ($P6_3/mmc$) i SBA-16 (Im3m) [7-9].

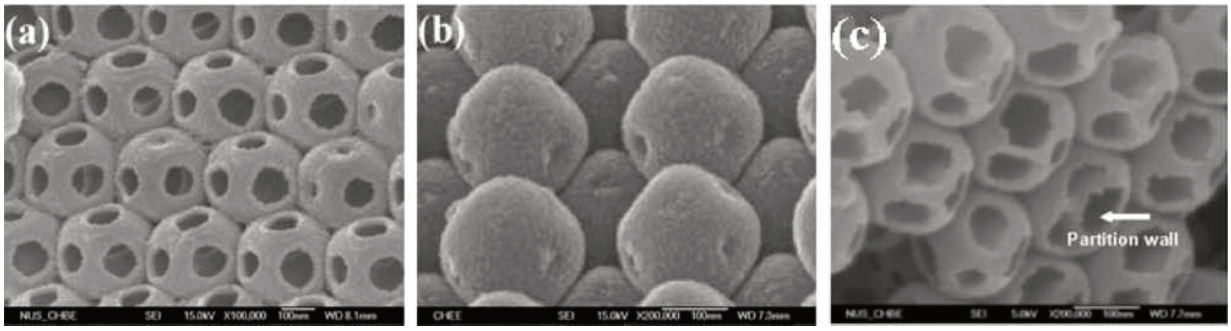
W syntezie mezoporowatych tlenków, poza oczywiście źródłem krzemionki, używa się wiele różnych typów templatów (surfaktantów) oligomerycznych i polimerycznych. Oligomeryczne templaty znajdują zastosowanie zarówno w przygotowaniu mezoporowatych krzemionkowych kulek o rozmiarze odpowiednim do zastosowań chromatograficznych, jak również cienkich filmów i sferycznych nanocząstek o strukturze heksagonalnej i sześciennej [10]. Ponadto, oligomeryczne surfaktanty są dobrymi szablonami do syntezy funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych przez współkondensację TEOSu z organotrietoksysilanami [11]. Wykazano, że oligomery takie jak alkilopoli(tlenek etylenu) i alkilofenylopoli(tlenek etylenu) są dobrymi, powierzchniowo czynnymi templatami [12, 13]. Zastosowanie powierzchniowo czynnych oligomerów w fazie ciekłokrystalicznej w środowisku kwaśnym pozwala na przygotowanie heksagonalnych (pory o rozmiarze około 30 Å) i sześciennych mezoporowatych krzemionek. Synteza w środowisku obojętnym prowadzi do otrzymania nieuporządkowanych struktur o dużej powierzchni właściwej i dość jednolitych porach o średnicy około 50 Å. Krzemiany te są przygotowywane w roztworach wodnych. Dodatek jonów fluoru i rozsądny wybór temperatury syntezy pozwala na dostosowanie rozmiaru porów w materiałach krzemionkowych, jak również ułatwia samą syntezę, pozwalając na jej wykonanie w bardziej rozcieńczonym roztworze. Dodatek soli sodowych w neutralnym środowisku pozwala otrzymać krzemionkę z bimodalnym układem mezoporów, a dodatek innych soli wprowadza w układach heksagonalnych i sześciennych uporządkowanie dalekiego zasięgu [14]. Na włączenie heteroatomów w strukturę krzemionki pozwala zastosowanie zarówno kwaśnych jak i zasadowych roztworów w trakcie syntezy.

Jako szablony mezoporowatych materiałów krzemionkowych można również z powodzeniem wykorzystywać obojętne dwublokowe kopolimery w fazie ciekłokrystalicznej (takie jak polistyren-polibutadien, polibutadien-poli(tlenek etylenu)), a także kationowe i anionowe kopolimery dwublokowe w środowisku kwaśnym [15]. W ten sposób syntetyzowane są materiały z kanalikowatymi porami o rozmiarze do około 80 Å, materiały o dużych kulistych porach (o średnicy 100–500 Å), o cylindrycznych heksagonalnie uporządkowanych porach o lamelarnej strukturze, stabilnej po kalcynacji. Dwublokowe kopolimery są łączone z polimerami lateksowymi w celu uzyskania mezoporowatych materiałów o bimodalnym rozkładzie wielkości porów. Ponadto, przygotowanie nanocząstek metalu wewnątrz rdzenia miceli utworzonej z kopolimerów pozwala na wprowadzenie tych nanocząstek do struktury materiału. Niejonowe kopolimery dwublokowe są używane do syntezy heksagonalnych struktur w rozcieńczonym środowisku kwaśnym [16].

Niektóre z pierwszych doniesień na temat stosowania szablonów polimerowych wykazały, że trójblokowe kopolimery, takie jak poli(tlenek etylenu)-poli(tlenek propylenu)-poli(tlenek etylenu) ((PEO)m(PPO)n(PEO)m) są odpowiednimi templatami do syntezy nieuporządkowanych mezoporowatych krzemionek. Użycie tych szablonów w środowisku kwaśnym otwiera nowe możliwości w syntezie porowatych tlenków, torując drogę do być może najbardziej niezwykłego postępu na polu syntezy i zastosowania polimerowych templatów. (PEO)m(PPO)n(PEO)m i inne kopolimery trójblokowe mają zdolność do samodzielnego gromadzenia się ze związkami krzemu w roztworach kwaśnych, tworząc mezoporowate materiały o periodycznej strukturze, wliczając w to strukturę heksagonalną (SBA-15) z uporządkowanymi porami, o rozmiarach nawet do 300 Å (Rys. 4), oraz strukturę sześcienną [17]. Metodologia ta wykorzystywana jest też przy syntezie mezoporowatych monolitów krzemionkowych o dużych regularnych porach, włókien, mezoporowatych filmów, heksagonalnych prętów, membran o charakterze gąbek i kulistych nanocząstek (Rys. 5) [18].

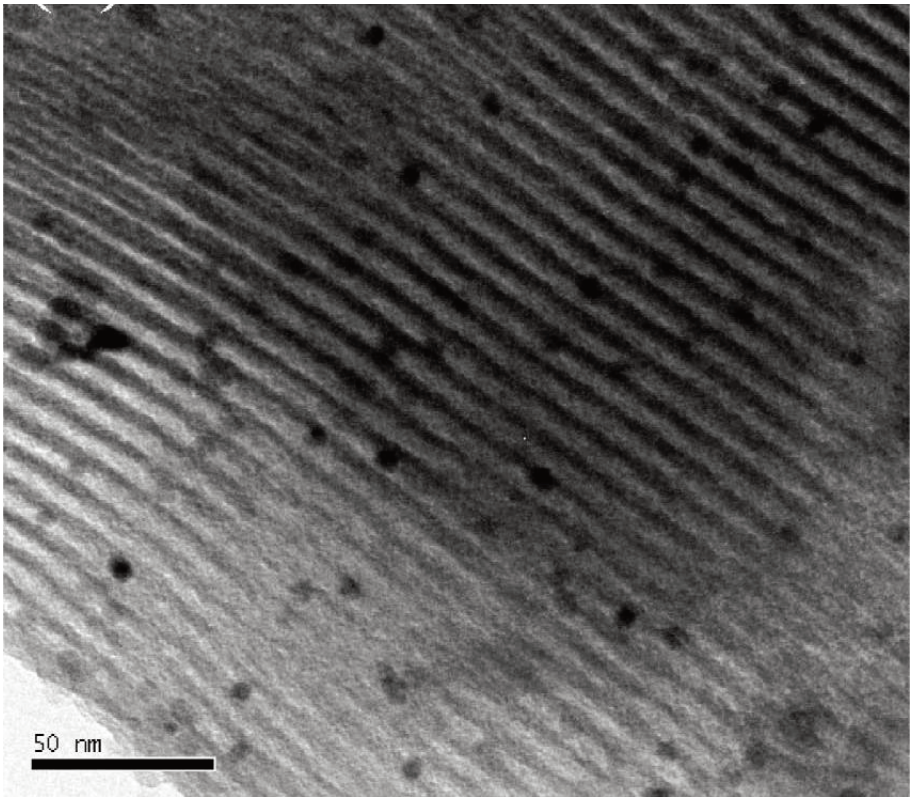


Rys. 4. Obraz TEM krzemionkowych materiałów mezoporowatych (heksagonalne SBA-15) o różnych średnicach porów: (A) 60Å, (B) 89Å, (C) 200Å, (D) 260Å [17].



Rys. 5. Zdjęcia FESEM monolitów krzemionkowych: (a) wydrążone kule z otwartymi oknami, (b) wydrążone kulebez otwartych okien, (c) wydrążone kuleczki z oddzielnymi komórkami [18].

Heksagonalne materiały SBA-15, które wykazują niezwykłą stabilność hydrotermalną i mogą być syntetyzowane w szerokim zakresie wielkości porów i morfologii cząstek, są testowane i stosowane w dziedzinie katalizy i rozdziału, oraz zaawansowanych materiałach optycznych. Funkcjonalizowane materiały SBA-15, poprzez włączenie w szkielet heteroatomów np. Al, Ti, Ni czy Pd (Rys. 6) [19], jak również przez chemiczne wiązania organosilanów, wykazują bardzo obiecujące zastosowanie katalityczne [20]. Modyfikowane organosilanami SBA-15 są przydatne w sekwestracji i uwalnianiu białek [21].

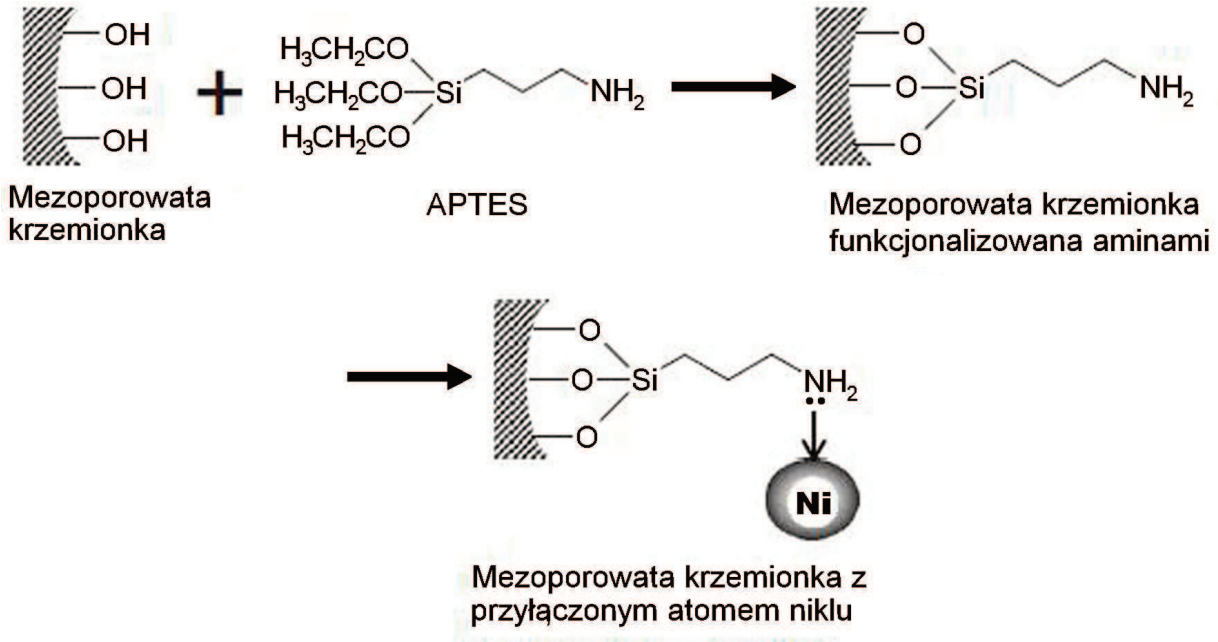


Rys. 6. Typowy obraz TEM kompozytów Pd/SBA-15 [19].

Jak już wspomniano, w celu polepszenia właściwości lub zwiększenia zastosowań porowatych materiałów krzemionkowych, oprócz wprowadzania atomów różnych metali do krzemionkowej struktury uporządkowanego materiału, stosuje się funkcjonalizację ich powierzchni. Grupy organiczne (tj. łańcuchy alkilowe, rodniki aromatyczne, grupy funkcyjne) mogą być przyłączane do tych materiałów zarówno na etapie ich syntezy przez współkondensację lub przez wszczepianie (*grafting*) do gotowych materiałów krzemionkowych. Częściej stosowaną metodą jest współkondensacja, ze względu na mniejszą liczbę etapów w trakcie preparatyki oraz bardziej równomierny rozkład grup funkcyjnych na powierzchni. Ponadto, ta jednoetapowa metoda umożliwia wprowadzenie większej ilości grup modyfikujących bez zamykania porów [22]. Głównymi zaletami wprowadzania substancji modyfikującej na etapie syntezy materiału krzemionkowego są [23]:

- możliwość przyłączenia do powierzchni materiału pożądanych ligandów,
- ekstrakcyjne usunięcie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, który może być zastosowany ponownie w kolejnej syntezie (obniżenie kosztów syntezy, korzyści dla środowiska),
- wyeliminowanie kłopotliwych i energochłonnych procesów kalcynacji materiałów krzemionkowych,
- stosunkowo krótki czas procesu modyfikacji (8-10 godz.).

Z kolei metoda post–syntezowa (*post synthesis*) polega na traktowaniu kalcynowanych mezoporowatych krzemionek organosilanami zawierającymi pożądane grupy funkcyjne, które są kowalencyjnie przyłączane do grup silanolowych obecnych na powierzchni porów (Rys. 7) [24].



Rys. 7. Typowy obraz TEM kompozytów Pd/SBA-15 [19].

Funkcjonalizowane aminami mezoporowate materiały krzemionkowe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach: w katalizie [24, 25], usuwaniu metali ciężkich z wody pitnej [26, 27], dostarczaniu leków [28], adsorpcji CO_2 [29, 30], usuwaniu As(V) z roztworów wodnych [31], chemodetekcji [32].

3. Sposoby usuwania matrycy organicznej z materiałów krzemionkowych

Nanostrukturalne porowate materiały krzemionkowe są na ogół syntetyzowane w obecności matryc, którymi są organiczne środki powierzchniowo czynne (surfaktanty), wokół których tworzą się nieorganiczne formy krzemionkowe. W celu uzyskania porowatej struktury krzemionki organiczne templaty zamknięte w porach muszą być usunięte.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą usuwania organicznych matryc jest kalcynacja w powietrzu lub tlenie w temperaturze ok. 550°C. Ta metoda jednakże nie zawsze jest skuteczna, ponadto może powodować kurczenie się struktury lub jej zniszczenie, gdy nieorganiczna forma jest wrażliwa na temperaturę. Usuwanie organicznego szablonu za pomocą kalcynacji może być również prowadzone w obecności ozonu i tlenków azotu [33].

Liczba alternatywnych metod, które zostały zbadane w celu usunięcia templatu jest bardzo duża. Są to np. metody ekstrakcyjne: ekstrakcja rozpuszczalnikiem [34] lub ekstrakcja płynami w stanie superkrytycznym [35], które w sposób niedestrukcyjny usuwają organiczne szablony. Pozwala to na ich odzyskanie i ponowne użycie. Metody ekstrakcyjne nie usuwają jednak templatu w całości i etap kalcynacji po ekstrakcji jest konieczny. Całkowite usunięcie matrycy w ciągu kilku minut jest możliwe przy wykorzystaniu mikrofal [36], ale warunki w których przeprowadzany jest proces mogą być zbyt trudne dla niektórych materiałów mezoporowatych.

Matrycę organiczną można usunąć również w sposób stopniowy [37]. Najpierw usuwa się materiał z mezoporów za pomocą 30-60% kwasu siarkowego, a następnie templat zamknięty w mikroporach usuwa się poprzez obróbkę termiczną w temperaturze 200°C. Taki sposób pozwala na funkcjonalizowanie mezoporów i mikroporów niezależnie. Wykorzystuje się również obróbkę za pomocą promieniowania UV i ozonu w celu usunięcia matryc z MCM-41 [38], z cienkich mezoporowatych filmów [39], membran zeolitowych [40] i materiałów mikroporowatych [41]. Usunięcie szablonów w stosunkowo niskiej temperaturze (w porównaniu do termicznej kalcynacji) jest możliwe, ale za każdym razem obróbce może być poddawana niewielka ilość sproszkowanej próbki, a czas obróbki jest długi (30-60 godz. na porcję proszku). Pojawiły się również próby wykorzystania H_2O_2 do usunięcia organicznego szablonu. W procesie tym wymagane stężenie H_2O_2 jest jednak dosyć wysokie (30%), co generuje wysokie koszty, a proces obróbki i tak jest bardzo długi (16-24 godz.) [42].

3.1. Usuwanie matryc organicznych metodami temperaturowymi

Całkowite usunięcie matryc organicznych z próbki wymaga wysokotemperaturowej obróbki w długim czasie, w obecności tlenu. Badania przedstawiające usuwanie matrycy z materiałów porowatych pokazują, że niszczenie środka powierzchniowo czynnego w wyższej temperaturze następuje poprzez mechanizm stopniowy [43]. Zdecydowanie większa część organicznego szablonu jest rozkładana w czasie obróbki termicznej w temperaturze 200-300°C. Jednakże śladowe ilości materii organicznej są widoczne na widmach ^{13}C NMR nawet powyżej 700°C. Również obróbka termiczna w obojętnej atmosferze argonu w temperaturze 580°C jest skuteczna tylko do usuwania głównej części organicznej matrycy [44].

Opróżnienie porów odbywa się zwykle przez kalcynację w temperaturze 550°C. W tak wysokiej temperaturze powierzchniowe grupy hydroksylowe obecne w amorficznej krzemionce ulegają zniszczeniu. Pewna ilość silanoli kondensując tworzy mostki siloksanowe. Stąd powierzchnia krzemionki staje się bardziej hydrofobowa w porównaniu do powierzchni żelu krzemionkowego otrzymanego klasyczną metodą zol–żel. Na przykład liczba grup silanolowych w temperaturze 550°C dla amorficznego żelu krzemionkowego Si–40 wynosi 1,4 OH nm^{-2}, a dla MCM–41 jest równa 0,84 OH nm^{-2} [45]. Ponadto, po kalcynacji pewne ślady węgla pozostają na powierzchni krzemionki.

Zjawiska mające miejsce w czasie kalcynacji materiałów krzemionkowych typu MCM–41 w celu usunięcia matrycy w atmosferze gazów utleniających lub obojętnych, w obszarze niskich temperatur (<250°C) są podobne [46]. Ogrzewanie materiałów w podwyższonych temperaturach powoduje degradację cząsteczek organicznych. Obecność tlenu sprzyja różnym procesom degradacji, głównie utlenianiu do H_2O, CO_2 i NO_x. Obróbka cieplna w atmosferze gazu obojętnego sprzyja procesom rozpadu węglowodorów (stopniowe odwodornienie). Możliwe jest, że w przypadku niewłaściwego doboru parametrów procesu (np. zbyt szybkie zmiany temperatury) nastąpi silne odkładanie się resztek koksu. Zastosowanie czystego tlenu prowadzi do bardziej skutecznego usuwania związków organicznych. Małe pozostałości koksu, usuwalne powyżej 600°C, mogą modyfikować właściwości powierzchni materiałów krzemionkowych, co ma wpływ na ich właściwości sorpcyjne i katalityczne.

Kleitz i współpracownicy dowiedli za pomocą TG–DTA/MS, że usuwanie trójblokowego kopolimeru z materiałów SBA-15 w powietrzu również zachodzi w sposób stopniowy [47]. Wykazali, że pierwszy etap rozkładu w temperaturze 150-200°C jest odpowiedzialny za przekształcenie głównej części tlenku polialkenu w węglany. Utlenianie kopolimeru blokowego w temperaturze od 200 do 250°C powoduje powstawanie CO_2 i H_2O. Ponadto, biorąc pod uwagę stosunkowo niskotemperaturowy rozkład kopolimeru trójblokowego (150-180°C) w porówna-

niu z kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi zasugerowali również, że utlenianie kopolimeru blokowego jest katalizowane przez nieorganiczny szkielet.

TGA i analiza produktów gazowych za pomocą spektrometrii mas (MS) pozwala na identyfikację poszczególnych etapów usuwania matrycy organicznej [48]. Ponadto, połączenie sorpcji N_2 w temperaturze ciekłego azotu (-196°C), ^{13}C MAS NMR i FT-IR pozwala monitorować ewolucje fizykochemicznych właściwości syntetyzowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych SBA-15 w czasie kalcynacji lub rozkładu termicznego. Techniki te razem dostarczają informacji na temat charakterystyki pozostałości templatu pod względem składu chemicznego i lokalizacji w porach w funkcji temperatury, w trakcie obu procesów termicznych. W utleniającej atmosferze fragmentacja kopolimeru znajdującego się w mezoporach zachodzi w temperaturze poniżej 200°C, z uwolnieniem kilku lotnych związków organicznych. Okazało się, że powyżej tej temperatury pozostała część matrycy nie jest dalej związana z hydrofobową częścią kopolimeru, co oznacza, że reakcja utleniania w mezoporach zakończyła się. Sorpcja N_2 w temperaturze ciekłego azotu (-196°C) na próbkach kalcynowanych w temperaturach wyższych niż 175°C pokazuje również, że produkcja CO_2 w tej temperaturze jest związana z utlenianiem łańcuchów PEO z mikroporów (<20 Å). W atmosferze helu, degradacja matrycy z mezoporów zaczyna się dopiero od około 360°C. W porównaniu do kalcynacji w atmosferze powietrza, zarówno produkcja propenu do 500°C i grupy chemiczne związane z łańcuchami PPO w próbkach obrabianych w 450°C wskazują, że usuwanie szablonu z mezoporów jest wolniejsze i odbywa się równocześnie z degradacją łańcuchów PEO z mikroporów. Charakterystyka materiałów mezoporowatych przez te procesy pozwala stwierdzić, że degradacja w obojętnej atmosferze i kalcynacja w atmosferze powietrza materiałów SBA-15 prowadzi do otrzymania materiałów o zauważalnie podobnych właściwościach strukturalnych. Dlatego też w sytuacjach, w których ślady pozostałych związków węgla mogą być tolerowane, możliwe jest uzyskanie powierzchni BET powyżej 1120 m^2/g, po kalcynacji w dość niskiej temperaturze 270°C. W istocie możliwa jest kalcynacja matrycy w wyższej temperaturze i otrzymanie pozbawionych węgla SBA-15, ale powoduje to kurczenie materiału, a zatem zmniejszenie powierzchni BET i średnicy porów. Maksymalna powierzchnia BET i objętości mikroporów osiągana jest tylko po degradacji termicznej w helu w temperaturze 550°C.

Wybór odpowiednich warunków usunięcia szablonu, odpowiednia temperatura kalcynacji, szybkości ogrzewania, przepływ gazu, stężenie środka utleniającego, masa próbki, a także odpowiednia konstrukcja urządzenia do kalcynacji są kluczowymi warunkami, mającymi wpływ na ostateczne właściwości (chemiczne i teksturalne) krzemionkowych materiałów mezoporowatych.

3.2. Usuwanie matryc organicznych metodami ekstrakcyjnymi

Alternatywną metodą usuwania związków powierzchniowo czynnych jest niskotemperaturowa ekstrakcja. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem surowych materiałów SBA-15 pozwala usunąć kopolimer bez jego rozkładu. Co istotne, pozwala również na jego odzysk i ponowne użycie, co jest tym bardziej ważne, że do skutecznego usunięcia templatu konieczna jest ogromna ilość ciekłego rozpuszczalnika. Ekstrakcja jest dobrą alternatywą dla kalcynacji, ponieważ jest przyjazna dla środowiska i ekonomiczna właśnie ze względu na recykling templatu. Badania wykazują, że jest to również metoda skuteczna [49, 50].

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika jest niezbędna dla uzyskania hybrydowych mezoporowatych krzemionek, które są syntetyzowane za pomocą mostków siloksanowych, ponieważ kalcynacja prowadzi do całkowitego usunięcia grup organicznych znajdujących się w matrycy ze związków powierzchniowo czynnych. W literaturze

dostępnych jest wiele prac na temat syntez hybrydowych mezoporowatych krzemionek z różnymi grupami organicznymi [51], oraz prac dotyczących niekrzemionkowych materiałów mezoporowatych o zmiennym składzie, ponieważ materiały niekrzemionkowe są równie atrakcyjne i dają równie duże możliwości wykorzystania jak materiały krzemionkowe [52].

Inną metodą usuwania i odzyskiwania szablonu z syntetycznych materiałów, jest ekstrakcja za pomocą płynów w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluid extraction* - SCFE) [53]. Płyny w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluid* SCF) są akceptowalną alternatywą dla zwykłych ciekłych rozpuszczalników do szybkiej ekstrakcji ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, takie jak mała lepkość i gęstość oraz większa szybkość dyfuzji. Współczynniki dyfuzji substancji rozpuszczonych w SCF-ach są wyższe niż w zwykłych płynach i przepływ masy jest zazwyczaj bardziej korzystny. Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest powszechnie preferowanym płynem ze względu na krytyczne własności (temperatura krytyczna T_C=31,1°C, ciśnienie krytyczne p_C=72 bar), odpowiednie dla większości procesów ekstrakcji, niską toksyczność i koszt. Dodatek niewielkiej ilości metanolu do nadkrytycznego CO_2 poprawia właściwości rozpuszczalne czystego CO_2. W konsekwencji, bardziej korzystne dobieranie składu cieczy w stanie nadkrytycznym powinno umożliwić usunięcie organicznych szablonów przy znacznie niższych temperaturach, unikając niszczenia struktury mezoporów.

4. Metody preparatyki oraz zastosowanie katalizatorów niklowych opartych na nośnikach krzemionkowych

Zrozumienie związku między strukturą powierzchni, wielkością cząstek i właściwościami chemicznymi odgrywa kluczową rolę w projektowaniu katalizatorów. Zazwyczaj w modelowych badaniach używa się pojedynczych kryształów w celu zbadania wpływu ich morfologii na reaktywność i/lub selektywność reakcji katalitycznych. Badania nad właściwościami powierzchni, w ściśle określonych warunkach, dostarczają informacji na temat mechanizmów katalizy, miejsc aktywnych i rodzajów zachodzących reakcji heterogenicznych na poziomie molekularnym. Są jednak znaczące różnice pomiędzy dobrze zdefiniowanym pojedynczym kryształem, a metalem osadzonym na nośniku w postaci tlenku o dużej powierzchni właściwej. Oddziaływania pomiędzy zdyspergowanym metalem, a jego nośnikiem mogą modyfikować działanie i aktywność katalizatora w zależności od reakcji i warunków w jakich ta reakcja przebiega [54].

Katalizatory niklowe osadzone na nośniku są powszechnie wykorzystywane w wielu ważnych w przemyśle w procesach uwodornienia i hydrogenolizy, takich jak np. reforming parowy metanu czy metanizacja gazu syntezowego, ze względu na łatwość ich przygotowania, wysoką aktywność i aspekty ekonomiczne [55-58]. Katalizatory niklowe są preferowane przy uwodornianiu olejów roślinnych, olejów jadalnych i przemyśle tłuszczowym [59].

Naukowcy w USA stworzyli katalizator oparty na niklu pozwalający na wytwarzanie wodoru z wydajnością 10 razy większą niż naturalne enzymy [60]. Tani katalizator niklowy może stanowić ważny krok do przemysłowej produkcji wodoru i odnawialnej technologii energetycznej opartej na wodorze. Początkowo wykorzystywano układy zawierające platynę, która jest droga i niewystarczająca. W kolejnych latach stosowano biokatalizatory (enzymy), które charakteryzują się wysoką wydajnością, ale jednocześnie są nietrwałe i drogie. Du Bois i współpracownicy zaprojektowali kompleks niklu, który jest otoczony ligandami aminowymi, które tak jak w przypadku enzymów umożliwiają sprawne przenoszenie protonów do atomów niklu. Katalizator ten jest stabilny i bardzo wydajny [60].

Katalizatory niklowe na krzemionce otrzymuje się zazwyczaj za pomocą jednej z trzech technik:

- impregnacji,
- wymiany jonowej,
- strącania osadów przy użyciu różnych czynników strącających.

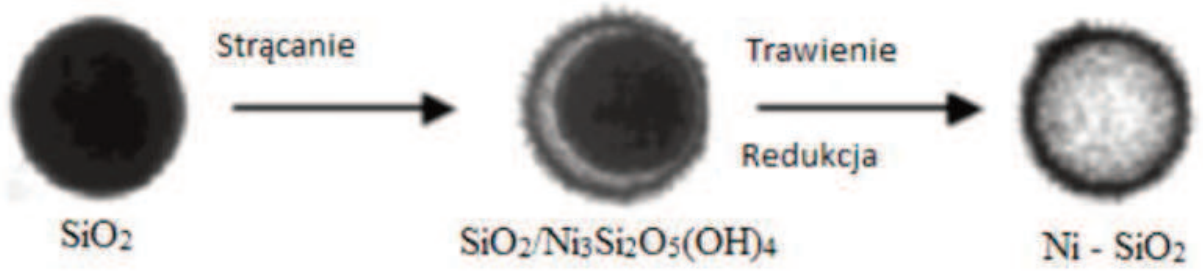
Charakterystyka i rozkład związków powierzchniowych niklu na krzemionce zależy od procedury przygotowawczej, a aktywność katalityczna od różnych prekursorów. Skutkuje to różnym stopniem oddziaływań pomiędzy niklem a nośnikiem, i wpływa na ogólną wydajność katalizatora. Impregnacja jest najprostszą metodą przygotowania takich katalizatorów, ale bardziej wydajne są metody wymiany jonowej i strącania. Wymiana jonowa jest ograniczona do przygotowania katalizatorów o bardzo małej zawartości metalu, które nie są odpowiednie do procesów uwodornienia olejów roślinnych.

Najczęściej stosowaną metodą jest impregnacja tlenkowego nośnika o dużej powierzchni prekursorami soli metalu, a następnie suszenie i aktywacja przez kalcynację i redukcję. W impregnowanych niklem katalizatorach krzemionkowych prekursorem może być azotan (V) niklu, który jest słabo związany z nośnikiem i dlatego łatwo można go wymyć. Według Houalla i współpracowników [61] migracja i tworzenie agregatów może mieć miejsce w czasie suszenia i aktywacji. Kalcynacja nośnika niklowego przed redukcją nie sprzyja otrzymaniu dużej powierzchni metalu, czyli małych cząstek niklu.

Znacznie drobniejsze cząstki niklu o zawartości w układzie większej niż 15% można uzyskać za pomocą wytrącania osadu wodorotlenku niklu w wodnej zawiesinie krzemionki. Jeżeli podczas impregnacji oddziaływania między niklem a nośnikiem są słabe to wytrącanie osadu prowadzi do powstawania nanocząsteczkowego niklu w fazie objętościowej lamelarnej krzemionki, który trudno ulega redukcji [62]. Nie jest on całkowicie redukowany przez wodór nawet w wysokich temperaturach, co wyjaśnia małe rozmiary krystalitów niklu. Standardowe katalizatory Ni/SiO_2 przygotowywane tą metodą zawierają około 50% niklu. Krystality niklu pozostają silnie związane z powierzchnią nośnika w temperaturze redukcji poniżej 500°C, średni rozmiar krystalitów wynosi 37 Å, a stopień redukcji wynosi 85%. Większy stopień redukcji (do 96%) można uzyskać poprzez wygrzewanie w wodorze w temperaturze 630-650°C, a cząstki niklu występują wtedy w postaci sfer o średnim rozmiarze około 60 Å. Do syntezy katalizatorów metodą zol-żel o niewielkiej ilości metalu używane są głównie alkoksysilany [63]. Jako prekursory metali stosuje się wodno-alkoholowe roztwory soli odpowiednich metali.

Wspólnym punktem każdej z tych metod jest to, że dodanie roztworu soli metalu do tetraetoksysilanu następuje po jego hydrolizie i kondensacji. W związku z tym powyższe metody otrzymywania układów metal–krzemionka można traktować jako homogeniczne syntezy zol–żel. Dyspersja metalu maleje wraz ze wzrostem jego zawartości w preparowanym tą metodą układzie. Dzieje się tak ponieważ homogeniczna synteza zol–żel jest właściwa do przygotowywania układów zawierających metale szlachetne. Mokra impregnacja jest bardziej odpowiednia dla układów z innymi metalami. Katalizatory otrzymywane metodą zol–żel z małą zawartością metalu nie mogą konkurować z tymi otrzymanymi przez impregnację, ponieważ nośniki krzemionkowe otrzymywane z alkoksysilanów są znacznie droższe niż komercyjna krzemionka. Próby otrzymania układów o dużej zawartości zdyspergowanego metalu na krzemionce (do 64%) nie przyniosły rezultatów ponieważ cząstki metalu nie tworzą mniejszych niż 200–400 Å produktów. Problem ten pozwala rozwiązać heterofazowa metoda zol–żel [64]. Polega ona na hydrolizie tetraetoksysilanu w środowisku kwaśnym z małą ilością wody, w celu otrzymania krótkich oligomerów. Impregnacja porowatego nośnika me-

talu (tlenku lub wodorotlenku) z tego roztworu następuje przez suchą kondensację hydrolizatu (tworzą się polisiloksanowe filmy bezpośrednio na powierzchni nośnika), a tym samym mogą również pojawić się międzyfazowe związki krzemionkowe. Następnie po kalcynacji i redukcji tworzy się matryca krzemionkowa z nanocząsteczkami metalu zamkniętymi w jej porach.



Rys. 8. Schemat przedstawiający preparatykę pustych nanosfer niklu na krzemionce [65].

Stosunkowo niedawno monodyspersyjne nanosfery, nanostruktury *core–shell* i puste (*hollow*) nanosfery o jednolitych właściwościach fizykochemicznych wzbudziły duże zainteresowanie związane z ich potencjalnym wykorzystaniem, np. jako materiały fotoniczne i reaktory mikroprocesów (Rys. 8) [65]. Prostą metodą do otrzymania pustych nanosfer jest pokrycie nanokryształami sferycznego templatu, a następnie usunięcie go przez wytrawianie bądź kalcynację.

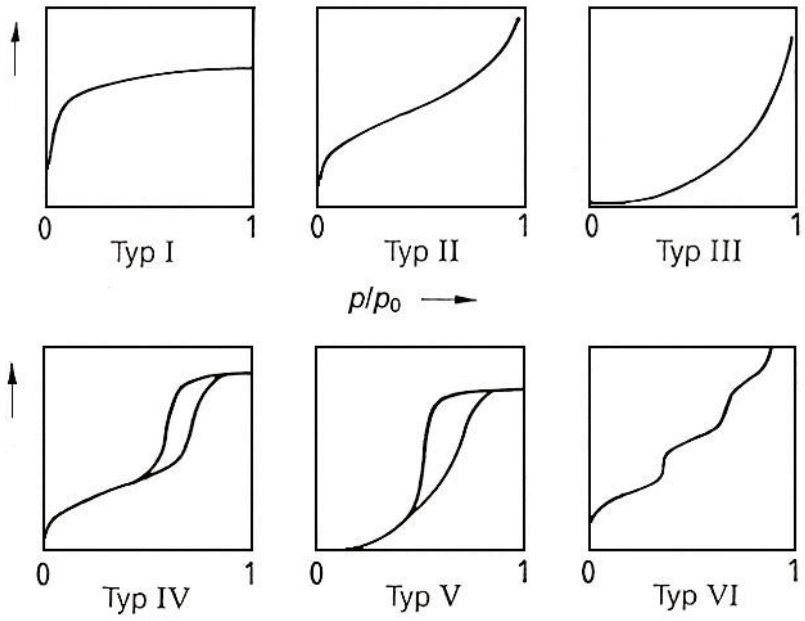
5. Metody charakterystyki materiałów krzemionkowych

W celu zaprojektowania materiału krzemionkowego o pożądanych właściwościach adsorpcyjnych czy katalitycznych niezbędne jest zbadanie wpływu syntezy oraz modyfikacji na jego właściwości fizykochemiczne. Istotna jest m.in. znajomość struktury porowatej oraz ilość, rodzaj i rozkład porów. Niezwykle przydatna okazuje się również spektroskopia IR, która pozwala określić charakter chemiczny powierzchni materiałów krzemionkowych.

5.1. Izotermy adsorpcji – desorpcji, krzywe rozkładu porów

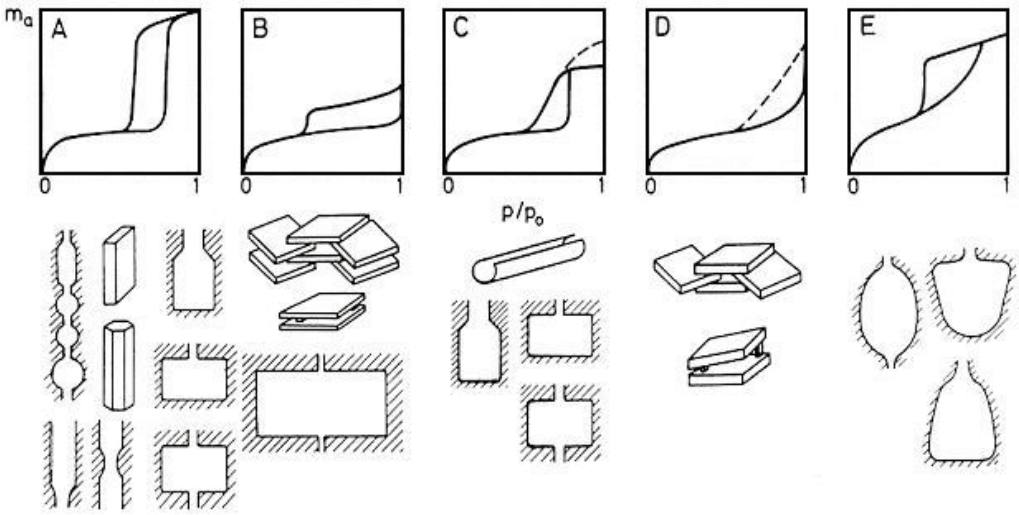
Zmiany w strukturze porowatej badanych adsorbentów są odzwierciedlane za pomocą przebiegu krzywych izoterm adsorpcji – desorpcji azotu. Zmierzone izotermy można zakwalifikować do ogólnie przyjętej i obecnie stosowanej klasyfikacji wg IUPAC obejmującej VI typów izoterm adsorpcji [66] (Rys. 9):

- Typ I – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych, nazywany izotermą Langmuira;
- Typ II – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (najczęściej spotykany);
- Typ III – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (bardzo rzadko występujący);
- Typ IV – charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rozpowszechniony);
- Typ V – charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rzadko występujący);
- Typ VI – adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni jednorodnej.



Rys. 9. Klasyfikacja izoterm adsorpcji wg IUPAC [66].

Istotne znaczenie dla adsorpcji gazów na ciałach stałych ma tzw. *kondensacja kapilarna*. Mechanizm tego zjawiska zbliżony jest do mechanizmu skraplania. Przyczyną jest fakt różnej prężności par nad krzywizną powierzchni adsorpcji. Nad cieczą o powierzchni wypukłej prężność pary nasyconej jest większa niż odpowiednia prężność pary nad powierzchnią płaską. Odwrotnie jest, gdy powierzchnia cieczy jest wklęsła. Wtedy prężność pary jest mniejsza niż nad powierzchnią płaską, a tym bardziej wypukłą. W zależności od charakteru porów przy obniżaniu ciśnienia adsorbatu jego desorpcja z porów może nastąpić przy niższym ciśnieniu niż kondensacja. Zjawisko to nazywane jest histerezą kapilarną. Obserwuje się go, gdy w procesie desorpcji kształt menisku adsorbatu jest inny niż przy adsorpcji. Kształty histerez adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku można określić teksturę adsorbentów. Dla odpowiedniego typu pętli histerezy odpowiada poszczególny kształt porów (Rys. 10) [66].



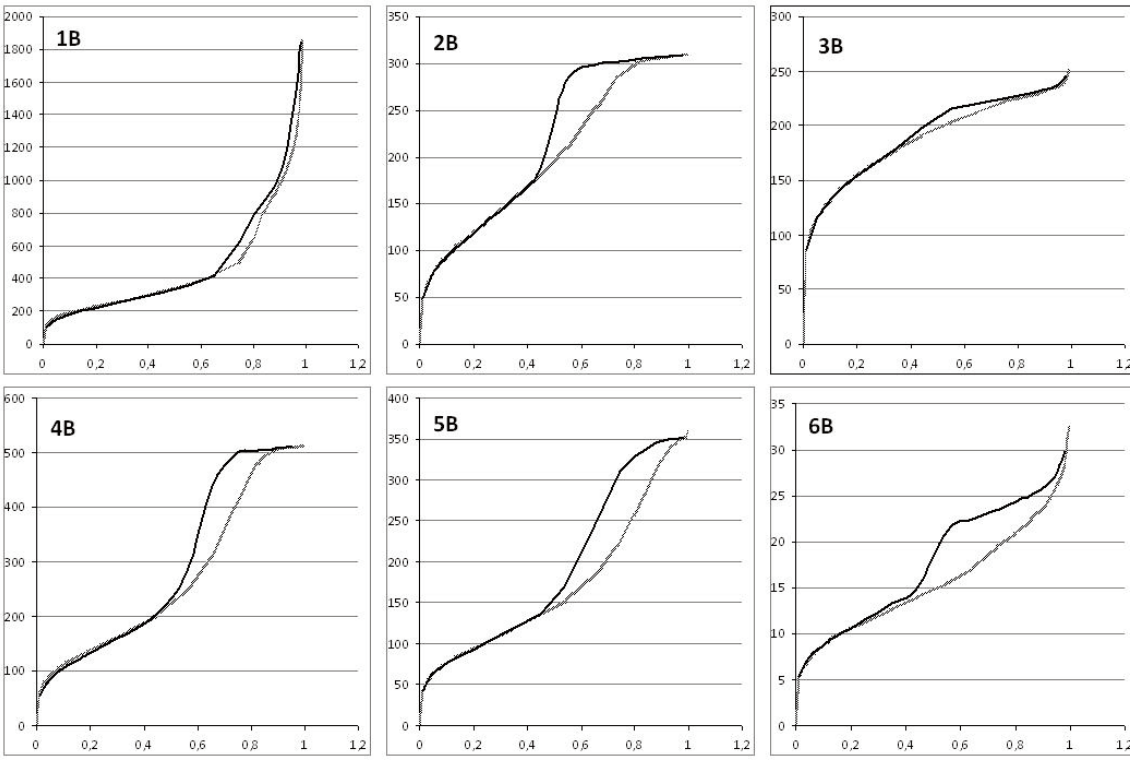
Rys. 10. Pętle histerezy izoterm adsorpcji i przypisywane im kształty porów [66].

- *Typ A* – charakterystyczny dla porów o kształcie cylindrycznym o różnej formie przekroju poprzecznego (okrągły, trójkątny, wielokątny), ale o zbliżonym promieniu;
- *Typ B* – charakterystyczny dla porów o kształcie butelkowym (wąskie wejście do szerokiego wnętrza); również dla porów powstałych między dwoma płaszczyznami o różnym wzajemnym nachyleniu;
- *Typ C, D*– rzadziej spotykane, pochodne odpowiednio typów A i B; *Typ C*– kształt porów stożkowy; *Typ D*– kształt porów powstałych z dwóch nierównoległych płaszczyzn;
- *Typ E*– kształt porów sferyczny z licznymi przewężeniami i otwartymi końcami oraz różne formy „kałamarza". *Typ E* jest najczęściej spotykany.

Przykładowe pętle histerezy otrzymane dla próbek materiałów typu SBA-15, w których powierzchnię zmodyfikowano grupami aminowymi przedstawiono na Rys. 11. Źródłem grup aminowych był APTES (3-aminopropyltrietoksysilan) oraz TMPED (N-(2-aminoetyl)-3-aminopropyltrietoksysilan). Informacje o stosunku wagowym TEOS:modyfikator umieszczono w Tab. 1 [67].

Tabela 1. Parametry charakteryzujące badane materiały krzemionkowe (próbki 1B-6B) [67].

Symbol próbki	Składnik modyfikujący powierzchnię	Stosunek wagowy TEOS:modyfikator	Powierzchnia właściwa SBET [m^2/g]	Średni rozmiar porów [Å]3
1B	APTES	19:1	830,5	115,0
2B	APTES	18:2	436,1	43,7
3B	APTES	17:3	550,1	27,5
4B	TMPED	19:1	498,8	63,4
5B	TMPED	18:2	340,2	63,8
6B	TMPED	17:3	38,5	47,8

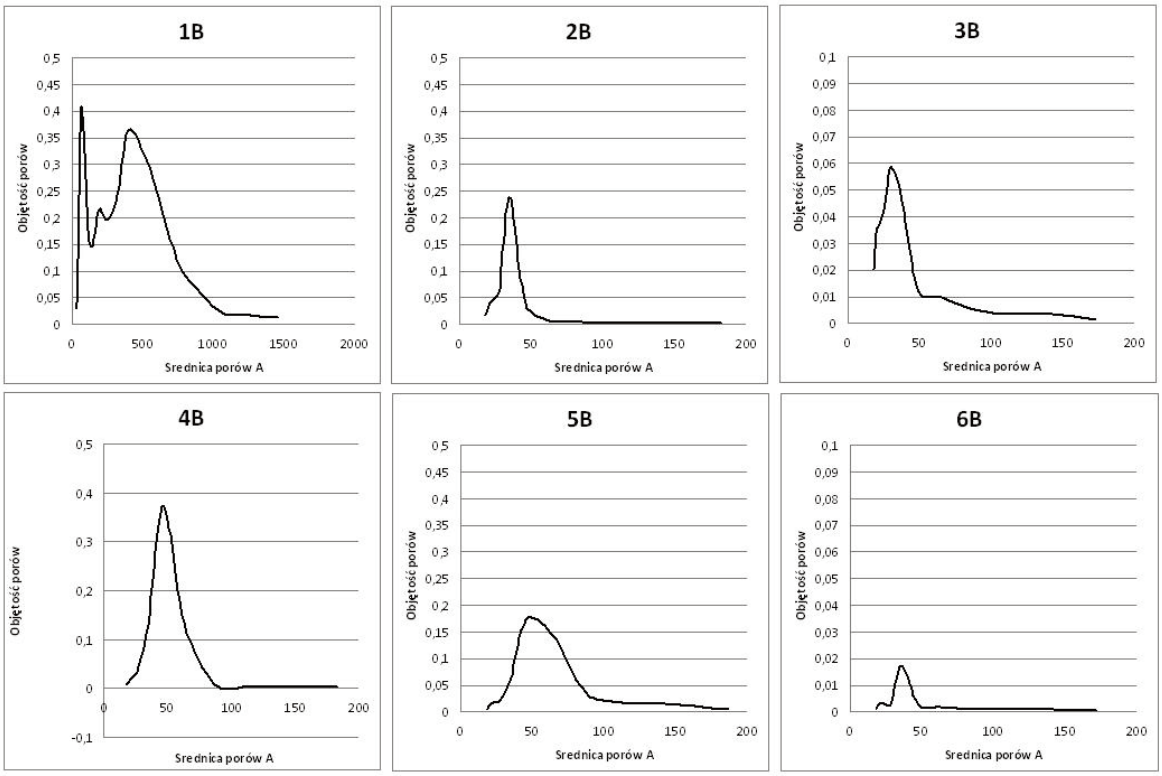


Rys. 11. Izotermy adsorpcji – desorpcji azotu dla próbek materiałów typu SBA-15, w których powierzchnię zmodyfikowano grupami aminowymi (próbki 1B-6B) [67].

Kształt izotermy 1B odpowiada izotermie *typu A*, izotermy 3B, 5B i 6B odpowiadają izotermie *typu B*, natomiast izotermy 2B i 4B odpowiadają *typowi E.* W związku z bardzo dużą wartością adsorpcji próbki 1B i bardzo małą adsorpcją próbki 6B skala dla tych dwóch krzywych jest inna niż na pozostałych. Zdecydowanie większa adsorpcja w próbce 1B świadczy o dużej powierzchni właściwej tego adsorbentu (Tab. 1). Odwrotnie jest w przypadku próbki 6B, gdzie wielkość adsorpcji jest nieporównywalnie mała w odniesieniu do pozostałych próbek, co wskazuje na niewielką objętość porów tego adsorbentu (bardzo niska powierzchnia właściwa – Tab. 1). W zakresie ciśnień względnych p/p_o od 0 do 0.5 krzywe adsorpcji i desorpcji dla próbek 2B-6B pokrywają się. W przypadku próbki 1B zakres ten jest szerszy i sięga do $p/p_o \approx 0.7$. Powyżej tych zakresów pojawiają się pętle histerezy, charakterystyczne dla nieregularnych mezoporów. Niewielka pętla histerezy dla próbki 3B przekłada się na niewielki średni rozmiar porów (Tab. 1).

Pełniejszą informację o teksturze badanych materiałów adsorpcyjnych można uzyskać w oparciu o analizę krzywej rozkładu objętości porów. Na jej podstawie można wnioskować o strukturze adsorbentu. Jeżeli na wykresie widnieje jedno maksimum wtedy adsorbent jest jednorodny. Im węższy jest pik, tym więcej porów o zbliżonych wielkościach. Adsorbent będzie niejednorodny, gdy na wykresie krzywej rozkładu pojawi się więcej niż jedno maksimum, a im szerszy pik tym więcej porów różniących się wartościami promieni [66].

Na Rys. 12 przedstawiono krzywe rozkładu średnicy porów dla próbek 1B-6B.



Rys. 12. Krzywe rozkładu średnicy porów dla próbek 1B-6B [67].

Wszystkie krzywe z wyjątkiem 3B i 6B przedstawiono w jednej skali. Rozkład średnicy porów dla próbek 2B-6B mieści się w zakresie od 30 do 90 Å, co świadczy o dużym udziale mezoporów w strukturze adsorbentów. Natomiast rozkład rozmiaru porów w próbce 1B jest heterogeniczny, gdzie jedno maksimum jest w zakresie mezoporów, a kolejne w zakresie makroporów. Ma to wpływ na bardzo dużą powierzchnię właściwą tego adsorbentu. Przyczyną takiego rozkładu średnicy porów może być duży udział makroporów, do których prowadzi wąska

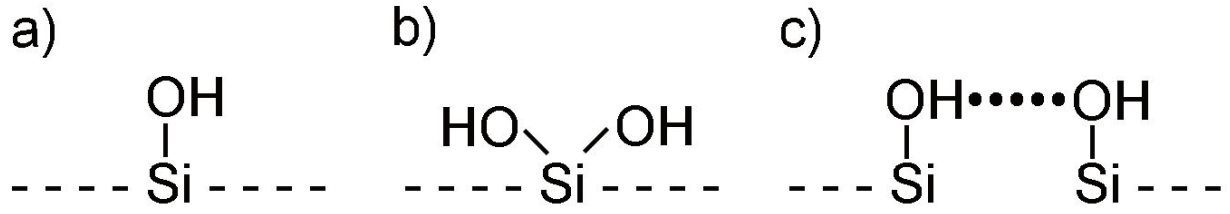
szyjka o średnicy w zakresie mezo, tzw. *ink bottle.* Wąski rozmiar porów w próbkach 2B, 3B, 4B i 6B wskazuje na dużą jednorodność ich rozmiarów. Szerszy zakres rozmiarów porów w próbce 5B jest wynikiem obecności porów o zróżnicowanych średnicach.

5.2. Spektroskopia FT-IR

W celu określenia pełnego charakteru chemicznego powierzchni materiałów krzemionkowych konieczne jest omówienie grup silanolowych na niej obecnych. Bardzo przydatną metodą w tego typu badaniach jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, a w szczególności spektroskopia IR z detekcją fotoakustyczną FT-IR/PAS (*Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy*).

W porównaniu z innymi stosowanymi technikami spektroskopowymi w zakresie podczerwieni spektroskopia fotoakustyczna jest wyjątkową techniką badawczą. Można za jej pomocą badać próbki optycznie nieprzezroczyste, rozpraszające promieniowanie podczerwone, o nieregularnym kształcie i różnej morfologii. Jest to technika nieniszcząca, można ją stosować w analizie materiałów warstwowych oraz trudnych do zhomogenizowania, których struktura bądź skład chemiczny zmieniają się podczas rozdrabniania, a tym samym nie jest możliwe zanalizowanie ich innymi metodami spektroskopii IR [68]. Technika ta nie wymaga długich przygotowań materiału poddawanego analizie. FT-IR/PAS pozwala uzyskać widmo próbki z pominięciem etapu jej przygotowania. Wszystkie te cechy decydują o jej dużej atrakcyjności do badania materiałów krzemionkowych [68].

Silanole mogą istnieć na powierzchni krzemionki w formie pojedynczej (izolowanej), geminalnej (podwójnej) albo wicynalnej (zaasocjowanej) (Rys. 13). Pary wicynalnych silanoli mogą łączyć się wiązaniami wodorowymi. W strukturze krzemionki występują też tzw. silanole wewnętrzne (schowane w matrycy krzemionki i niedostępne dla substancji zewnętrznych).



Rys. 13. Rodzaje grup silanolowych obecnych na powierzchni krzemionki: a- izolowane, b- geminalne, c- wicynalne.

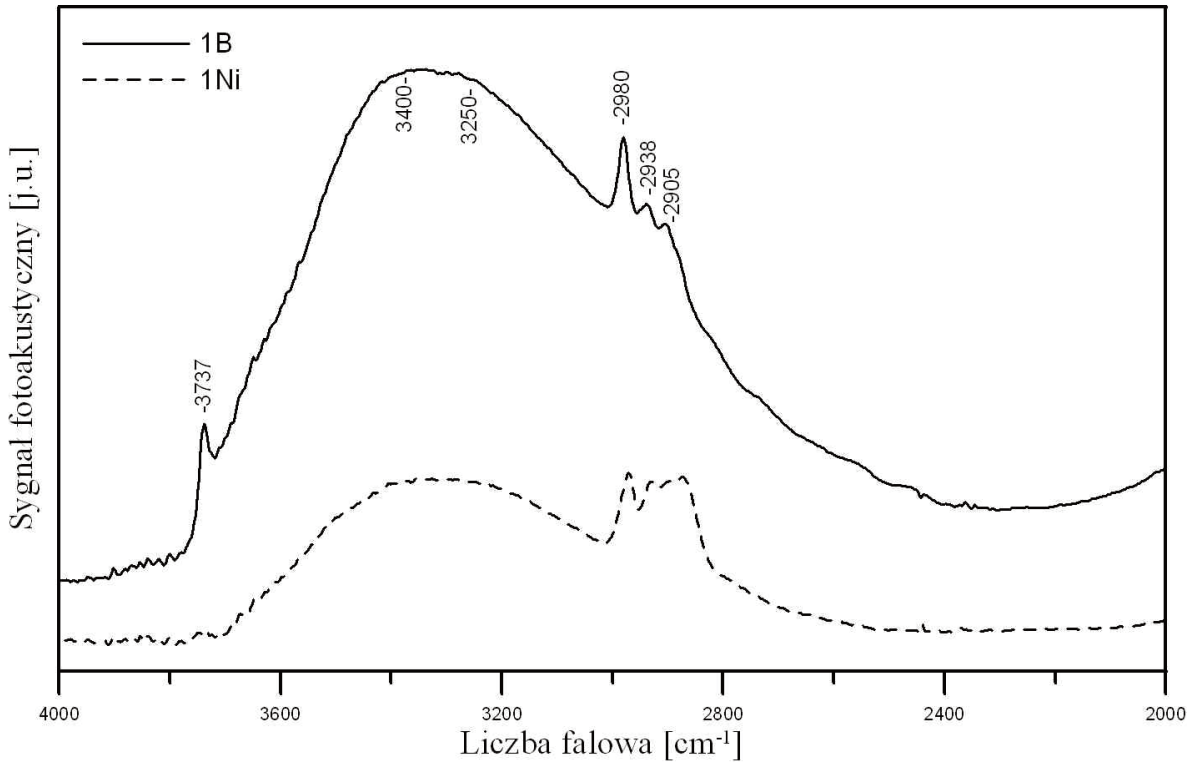
Pasma izolowanych, wewnętrznych i połączonych silanoli często się pokrywają, więc trudno jest używać widm IR do analizy ilościowej poszczególnych typów grup. Geminalne silanole absorbują przy prawie takiej samej liczbie falowej jak izolowane.

Silanole absorbują promieniowanie podczerwone w szerokim zakresie od 3800 do 3000 cm^{-1}. Zazwyczaj ostremu pasmu przy około 3730-3750 cm^{-1} towarzyszy szerokie pasmo absorpcji w zakresie 3600-3000 cm^{-1}. Pasmo 3730-3750 cm^{-1} odpowiada pojedynczym silanolom. Zakres 3580-3540 cm^{-1} jest przypisywany obecności silanoli wicynalnych i zanika po ogrzewaniu. Kolejne pasmo absorpcyjne przy 3680 cm^{-1}, często przykrywane przez ostre pasmo pochodzące od izolowanych i szerokie od wicynalnych silanoli, jest przypisywane wewnętrznym grupom hydroksylowym. Pasma absorpcyjne wewnętrznych grup hydroksylowych widoczne są przy liczbie falowej 3660 cm^{-1} lub 3650 cm^{-1} [70]. 1040-1020 cm^{-1} to zakres drgań deformacyjnych Si–OH, a pasma przy 966 cm^{-1} i 810 cm^{-1} to charakterystyczne drgania rozciągające niemostkowanych atomów tlenu ($Si–O^-$) w wiązaniach Si–O–H i symetryczne rozciągające $(Si–O–Si)_{sym}$ w tetraedrach SiO^{4-} dla materiałów mezoporowatych typu SBA-15 [71].

Na widmach IR materiałów krzemionkowych mogą być obecne również pasma związane z grupami siloksanowymi $–(SiO)_n–$ przy liczbie falowej 1100-1000 cm^{-1}. Drgania rozciągające w łańcuchach siloksanowych widoczne są w postaci dwóch pasm o podobnej intensywności, przy ok. 1085 cm^{-1} i 1020 cm^{-1}, a ich intensywność wzrasta ze wzrostem długości łańcucha. Drgania symetryczne rozciągające Si–O–Si widoczne są w postaci charakterystycznego pasma w zakresie 625-480 cm^{-1} [72].

W przypadku widm wykonanych dla mezoporowatych materiałów krzemionkowych, oprócz opisanych wyżej pasm charakterystycznych dla samej krzemionki występują też pasma przy liczbach falowych 2956, 2924 i 2853 cm^{-1} i odpowiadają drganiom $–CH_2–$ i $–CH_3$ pochodzącym z fragmentów porotwórczej matrycy. Pasma pochodzące od templatu widoczne są również w zakresie 1465-1440 cm^{-1} (drganie asymetryczne $–CH_3$), 1390-1370 cm^{-1} (drganie symetryczne $–CH_3$), 1410-1350 cm^{-1} (drganie zginające $–CH_3$) [72]. Ewentualne pasma C-O w zakresie 1150-1075 cm^{-1} mogą pochodzić od grup glikolowych pluroniku (templat), ale zwykle są przykrywane przez pasma absorpcyjne grup silanolowych.

Przykładowe widmo mezoporowatego materiału krzemionkowego przedstawia Rys. 14 [67].

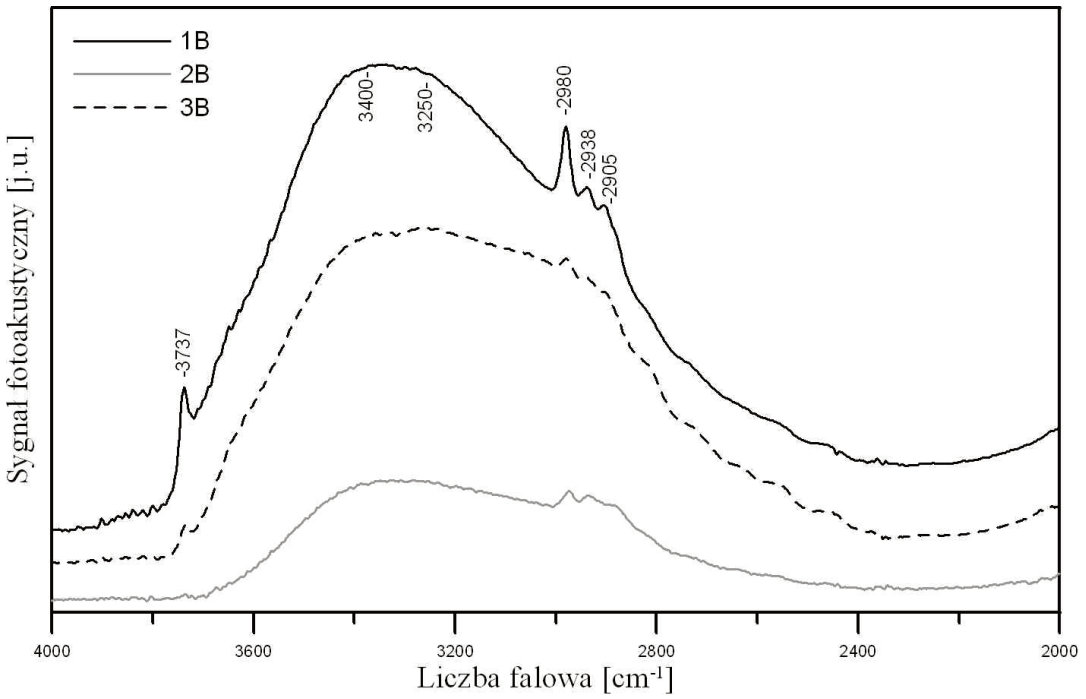


Rys. 14. Widmo FT-IR/PAS próbki 1B po kalcynacji, zakres liczb falowych 4000-400 cm^{-1} [67].

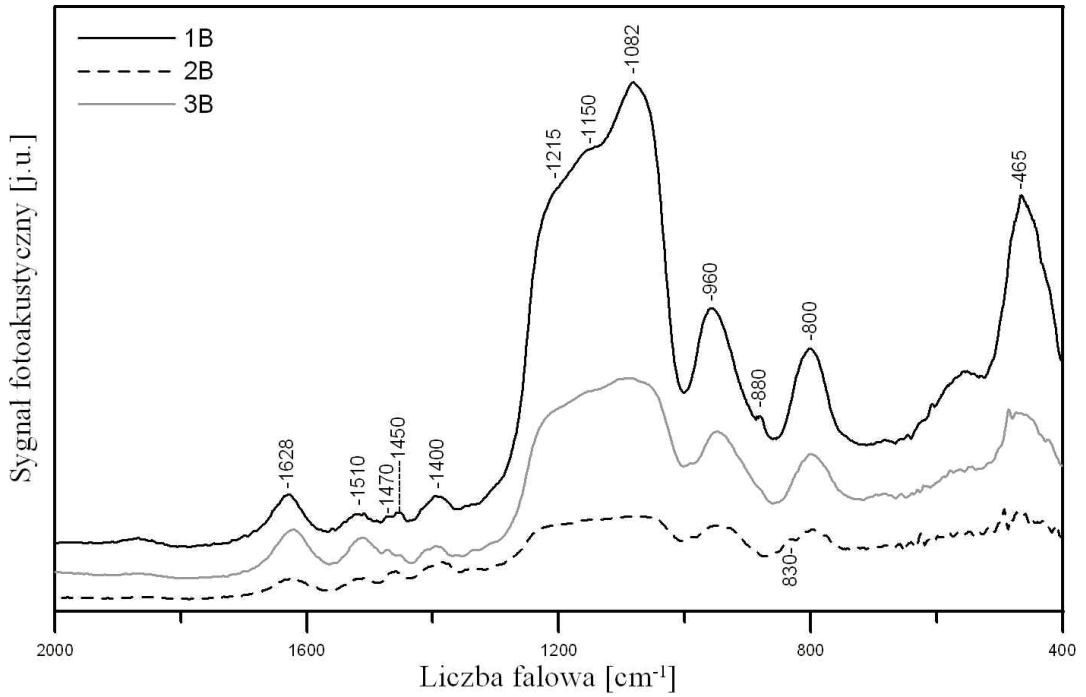
Większość pasm absorpcyjnych grup aminowych na widmach IR posiada stosunkowo niską intensywność, a dodatkowo może być przykryta przez silniejsze pasma innych grup funkcyjnych (np. C-H) [72], co utrudnia ich interpretację. Na widmach IR drgania pochodzące od amin pierwszorzędowych $–NH_2$ widoczne są w postaci pasm w zakresie 3450-3160 cm^{-1}. Jest to zarazem obszar drgań grup hydroksylowych i C-H. Dwa pasma absorpcyjne pochodzące od drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych grup aminowych są obserwowane w zakresie 3450-3150 cm^{-1}. Aminy drugorzędowe mają tylko jedno pasmo drgań rozciągających =N-H, które zazwyczaj jest słabe, przy liczbie falowej 3450-3300 cm^{-1}. Drgania deformacyjne dla amin pierwszorzędowych obserwowane są w zakresie 1650-1580cm^{-1}, a dla drugorzędowych – 1580-1490 cm^{-1}. Dodatkowo $–NH_2$ mogą absorbować promieniowanie podczerwone w zakresie 895-650 cm^{-1}, gdzie pozycja pasma zależy od ilości wiązań wodorowych, a =N-H pomiędzy

750 a 700 cm^{-1}. Drgania rozciągające C-N dla amin pierwszorzędowych widoczne są w postaci pasm w obszarze 1090-1020 cm^{-1}, natomiast aminy drugorzędowe posiadają dwa pasma o średniej intensywności w zakresie 1190-1170 cm^{-1} i 1145-1130 cm^{-1} [72].

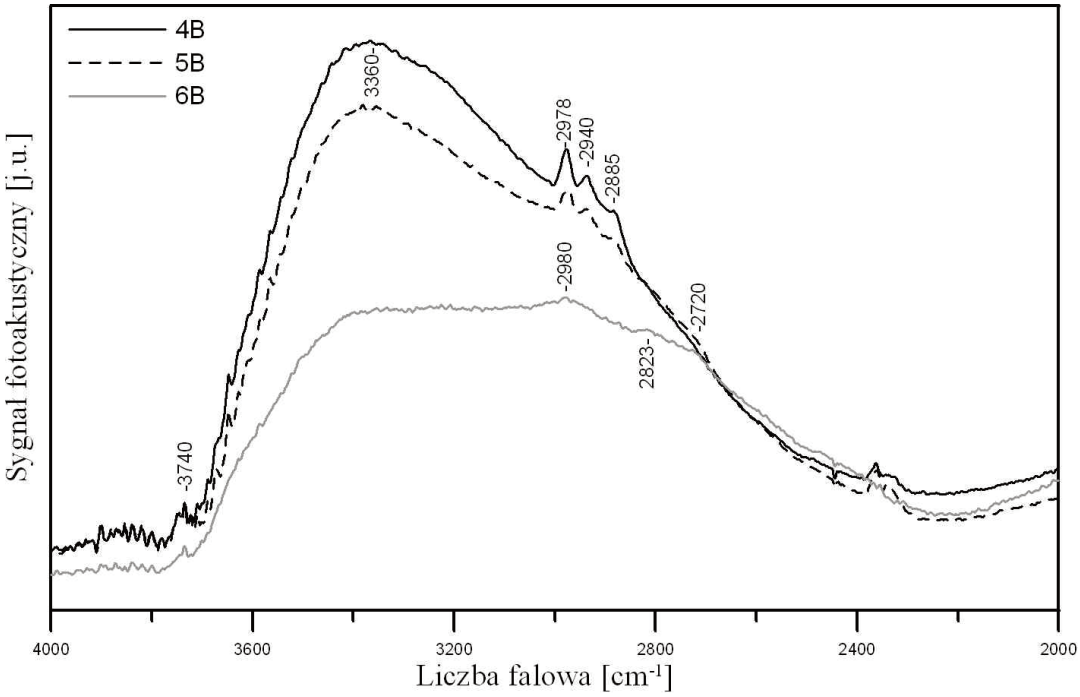
Na Rys. 15-18 przedstawiono widma FT-IR/PAS materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami aminowymi po usunięciu templatu za pomocą mieszaniny etanolu i kwasu solnego. Dla poprawienia czytelności widm podzielono je na dwa zakresy: 4000-2000 cm^{-1} (Rys. 15 i 17) oraz 2000-400 cm^{-1} (Rys. 16 i 18) [67].



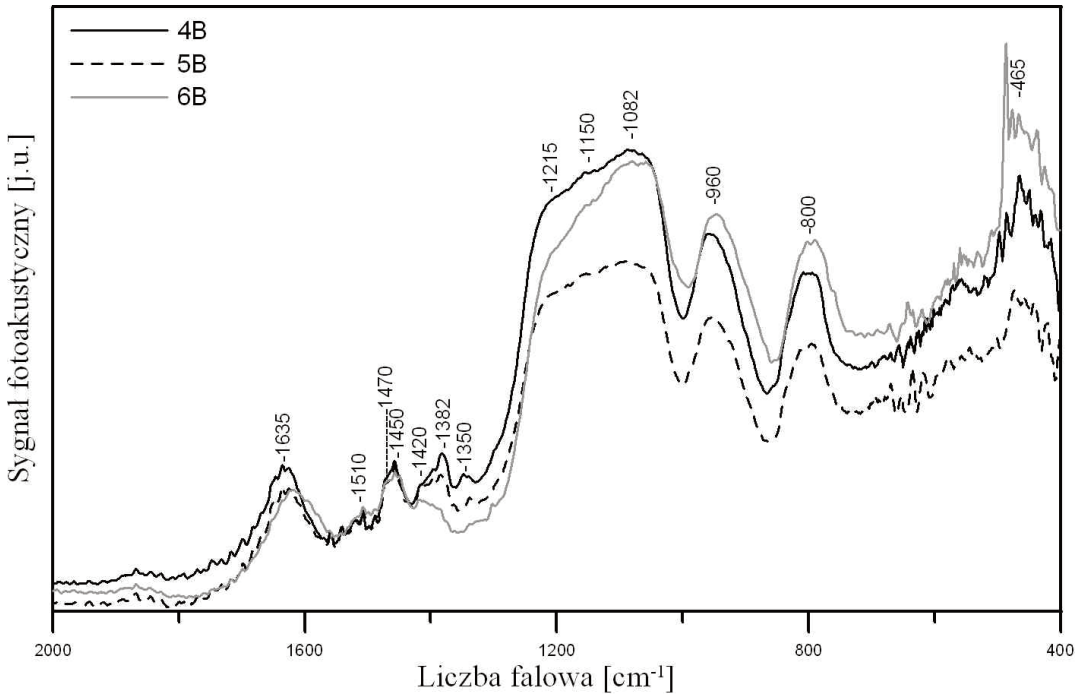
Rys. 15. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających APTES (próbki 1B-3B), zakres 4000-2000 cm^{-1}.



Rys. 16. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających APTES (próbki 1B-3B), zakres 2000-400 cm^{-1}.



Rys. 17. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających TMPED (próbki 4B-6B), zakres 4000-2000 cm^{-1}.



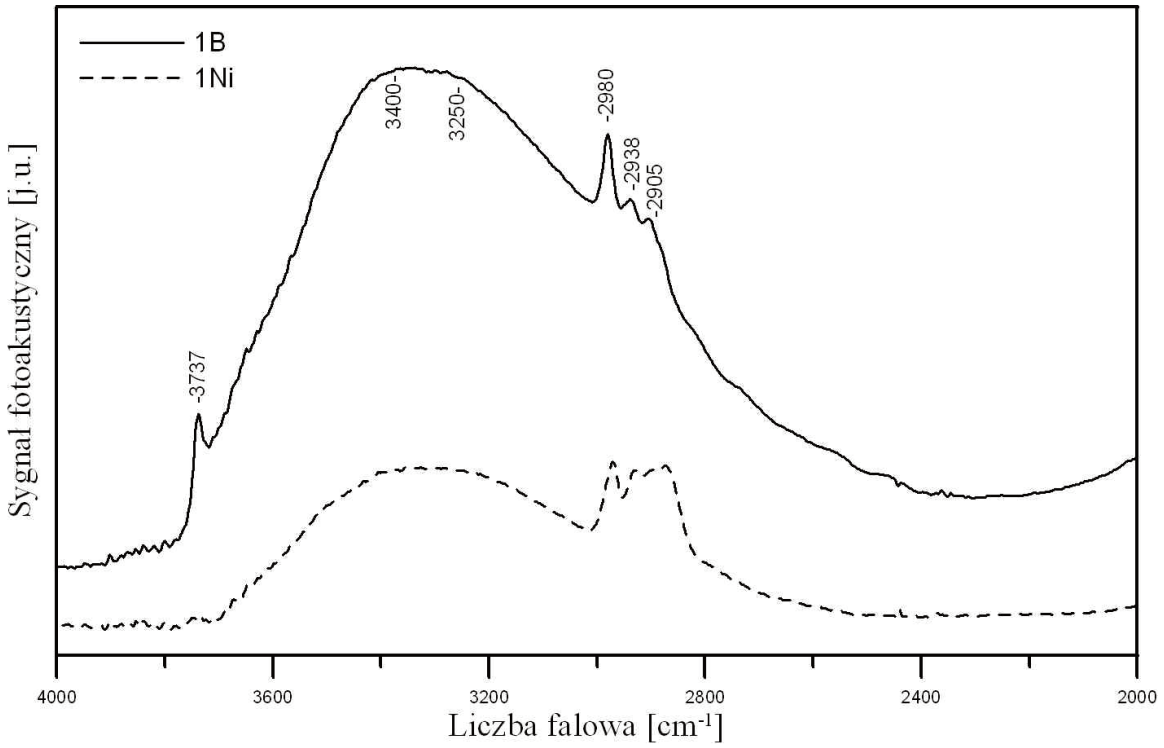
Rys. 18. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających TMPED (próbki 4B-6B), zakres 2000-400 cm^{-1}.

Na widmach FT-IR/PAS próbek 1B-6B (Rys. 15 i 17) widoczne są pasma grup –OH przy ok. 3740 cm^{-1} (izolowane grupy hydroksylowe), w zakresie 3600-3000 cm^{-1} (szerokie pasmo grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi) oraz pasma drgań grup –CH pochodzących od niewyekstrahowanego templatu, TEOSu, APTESu i TMPED (ok. 2980, 2940, 2885 cm^{-1}). Pasma drgań tych grup na widmach próbek 3B (Rys. 15) i 6B (Rys. 17) są rozmyte, co może być spowodowane nakładaniem się w tym zakresie pasm pochodzących od grup aminowych – pasmo przy 2823, 2720 cm^{-1} mogą wskazywać na obecność grup =N-CH_2- [72].

Pasma grup aminowych (aminy pierwszorzędowe) przy 1510 cm^{-1} są najintensywniejsze dla próbki 3B (Rys. 16), a najniższą intensywność można zaobserwować dla próbki 1B (najmniejsza zawartość APTES). W przypadku próbek 4B-6B intensywności tego pasma są zbliżone (Rys. 18). Pozostałe pasma, wskazujące na obecność grup –CH (1470, 1382 cm^{-1}) mają podobną intensywność na widmach wszystkich próbek, za wyjątkiem próbki 4B, gdzie intensywność ta jest znacznie wyższa.

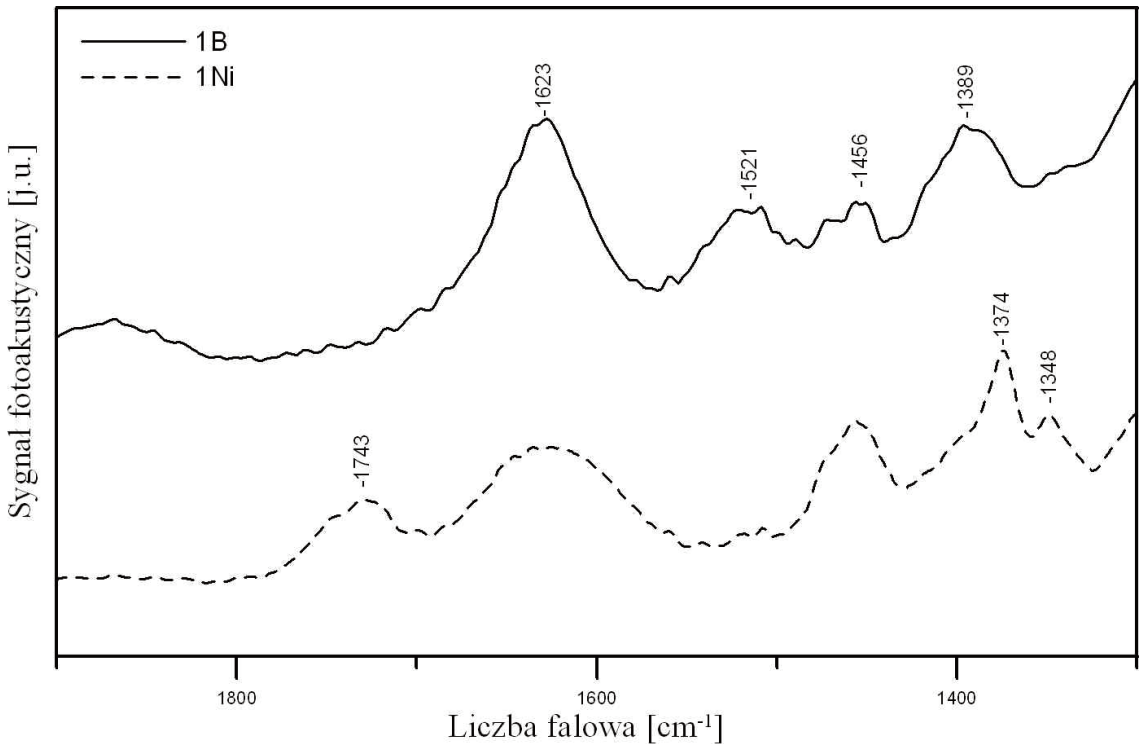
Pasma przy 1450 cm^{-1} oraz przy 1410 cm^{-1} wskazują na odpowiednio obecność grup $H_3C\text{-}N^+$ i C-N [46]. Pozostałe pasma są pasmami charakterystycznymi dla materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze. Pasma odpowiedzialne za drgania Si–O–Si (SiO_4) w strukturze krzemionki są obecne przy liczbach falowych ok. 1082, 800 i 465 cm^{-1}. Pasmo przy ok. 465 cm^{-1} odpowiada zarówno symetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si, jak i drganiom zginającym O–Si–O [73]. Pasma te są obecne na widmach wszystkich próbek. Pojawiające się pasmo ok. 560 cm^{-1} jest wstępnym kryterium tworzenia uporządkowanej sieci krystalicznej [74]. Najwyraźniejsze jest ono na widmie próbki 1B (Rys. 16).

Na Rys. 19 i 20 zamieszczono widma FT-IR/PAS materiałów krzemionkowych bez (próbka 1B) i z wprowadzonymi w trakcie syntezy jonami niklu (próbka 1Ni) [67]. Na widmie próbki 1Ni widać zanik pasm izolowanych grup hydroksylowych przy 3737 cm^{-1}, które obecne było na widmie próbki 1B (bez jonów niklowych). Wynika to prawdopodobnie z faktu, że grupy te biorą udział w wiązaniu jonów Ni^{2+} z roztworu w trakcie syntezy.



Rys. 19. Widmo FT-IR/PAS próbek 1Ni i 1B, zakres 4000-2000 cm^{-1}.

Najciekawsze informacje można uzyskać interpretując zakres 1900-1300 cm^{-1} (Rys. 20). Na widmach próbek krzemionki z jonami niklowymi widoczne są pasma pochodzące od azotanów (ok. 1740, 1457, 1350 cm^{-1}), wprowadzanych w trakcie syntezy (prekursorem jonów niklowych był azotan(V) niklu). Jedynym faktem wskazującym na udział grup aminowych w koordynacji jonów niklowych jest zanik pasma przy 1521 cm^{-1}. Trudności w dalszej interpretacji wynikają z faktu, że pasma drgań grup azotanowych przykrywają pasma drgań zarówno grup aminowych, jak i –CH.



Rys. 20. Widmo FT-IR/PAS próbek 1Ni i 1B, zakres 1900-1300 cm^{-1}.

Jak wykazano, spektroskopia FT-IR/PAS jest znakomitym narzędziem do obserwacji grup aminowych wprowadzanych w trakcie syntezy (im więcej modyfikatora tym pasma drgań grup aminowych są intensywniejsze) oraz łączenia się jonów metalu z grupami funkcyjnymi modyfikatora (zanik na widmach pasm pochodzących od grup aminowych oraz izolowanych grup –OH).

6. Podsumowanie

Modyfikowane mezoporowate materiały krzemionkowe stwarzają niezwykłe możliwości otrzymywania wydajnych, aktywnych substancji o właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych. Aby usprawnić i ułatwić syntezę materiałów o pożądanych właściwościach ważne jest określanie składu oraz właściwości fizykochemicznych tych materiałów na praktycznie każdym etapie ich syntezy.

Literatura

[1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartulli, J.S. Beck, *Nature,* **359** (1992) 710
[2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.,* **114** (1992) 10834
[3] C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Tetrahedron,* **64** (2008) 2011
[4] C.Y. Chen, S. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.,* **2** (1995) 15
[5] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem Mater.,* **6** (1994) 1176
[6] N. Melosh, P. Davidson, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 823
[7] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **268** (1995) 1334
[8] Q. Huo, D.I. Margolese G.D. Stucky, *Chem. Mater.,* **8** (1996) 1147
[9] M.J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 487

[10] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.,* **11** (1999) 579
[11] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.,* (1998) 1775
[12] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Goltner, *Nature,* **378** (1995) 366
[13] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science,* **269** (1995) 1242
[14] W. Zhang, B. Glomski, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.,* (1999) 1803
[15] L. Bronstein, E. Kramer, B. Berton, C. Burger, S. Forster, M. Antonietti, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 1402
[16] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 2813
[17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science,* **279** (1998) 548
[18] X.S. Zhao, S. Fabing, Y. Qingfeng, G. Wanping, Y.B. Xiao, L. Lu, Z. Zuocheng, *J. Mater. Chem.,* **16** (2006) 637
[19] Z.J. Wang, Y. Xie, C.J. Liu, *J. Phys. Chem.,* **112** (2008) 19818
[20] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 1621
[21] Y.J. Han, G.D. Stucky, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.,* **121** (1999) 9897
[22] S. Cheng, X. Wang, S. Chen, *Top Catal.*, **52** (2009) 681
[23] J. Choma, H. Grajek, W. Burakiewicz-Mortka, M. Kloske, *Ochrona Środowiska,* **2** (2006) 4
[24] J.A. Bae, K.C. Song, J.K. Jeon, Y.S. Ko, Y.K. Park, J.H. Jim, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **123** (2009) 289
[25] R.J. Kalbasi, A.R. Massah, F. Zamani, A.D. Bain, B. Berno, *J. Porous Mater.,* **18** (2011) 475
[26] K. Xia, R.Z. Ferguson, M. Losierb, N. Tchoukanova, R. Bruningc, Y. Djaoued, *J. Hazard. Mater.,* **183** (2010) 554
[27] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.,* **163** (2009) 213
[28] A. Szegedi, M.Popova, I.Goshev, J.Mihaly, *J. Solid State Chem.,* **184** (2011) 1201
[29] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, C.S. Tan, *Sep. Purif. Technol.*, **70** (2009) 87
[30] S.N. Kim, W.J. Son, J.S. Choi, W.S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115** (2008) 497
[31] H.T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, T. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **51** (2012) 5216
[32] Y. Zhu, H. Li, Q. Zheng, J. Xu, X. Li, *Langmuir*, **28** (2012) 7843
[33] E. Meretei, D. Mehn, J. Halasz, I. Kiricsi, *Solid State Phenom.,* **90–91** (2003) 79
[34] S. Hitz, R. Prints, *J. Catal.*, **168** (1997) 194
[35] S. Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.*, (1998) 1407
[36] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.,* (2002) 1186
[37] C.M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater*., **16** (2004) 2918
[38] G. Büchel, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, J. Rouquerol, *J. Mater. Chem.,* **11** (2001) 589
[39] T. Clark, J.D. Ruiz, H. Fan, C.J. Brinker, B.I. Swanson, A.N. Parikh, *Chem. Mater.,* **12** (2000) 3879
[40] S. Heng, P.P.S. Lau, K.L. Yeung, M. Djafer, J.C. Schrotter, *J. Membr. Sci.,* **23** (2004) 69
[41] A.N. Parikh, A. Navrotsky, Q. Li, C.K. Yee, M. Amweg, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **76** (2004) 17
[42] I. Melian, F. Kapteijn, J.A. Moulijin, *Chem. Commun.,* (2005) 2744
[43] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **65** (2003) 1
[44] R. Zalewski, J. Wawryszczuk, J. Goworek, A. Borówka, T. Goworek, *J. Colloid Interf. Sci.,* **262** (2003) 466
[45] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinisto, *Thermochim. Acta,* **379** (2001) 201.
[46] J. Ryczkowski, J. Goworek, W. Gac, S. Pasieczna, T. Borowiecki, *Thermochim. Acta,* **434** (2005) 2
[47] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **65** (2003) 1
[48] F. Berube, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **115** (2008) 469
[49] M. Benjelloun, P. Van Der Voort, P. Cool, O. Collart, E.F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **3** (2001) 127
[50] Z.L. Hua, J.L. Shi, L. Wang, W.H. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids,* **292** (2001) 177
[51] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **45** (2006) 3216
[52] T. Kimura, *J. Mater. Chem.,* **13** (2003) 3072
[53] W.A. Gomes Jr., L.A.M. Cardoso, A.R.E. Gonzaga, L.G. Aguiar, H.M.C. Andrade, *Mater. Chem. Phys.,* **93** (2005) 133
[54] K. Coulter, X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.,* **98** (1994) 1245
[55] W.F. Taylor, J.H. Sinfelt, D.J.C. Yates, *J. Phys. Chem.,* **69** (1965) 3857
[56] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem.,* **111** (2007) 13
[57] X. Liu, J. Chen, J. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **47** (2008) 5362
[58] K.Coulter, X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.,* **98** (1994) 1245
[59] M.P. Gonzalez-Marcos, J.I. Gutierrez-Ortiz, C. Gonzalez-Ortiz de Elguea, J.R. Gonzalez-Velasco, *J. Mol. Catal. A,* **120** (1997) 185

[60] http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/August/11081103.asp (stan na 10.09.12).
[61] M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B.J. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **76** (1980) 128
[62] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.,* **104** (2000) 10482
[63] R.D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today,* **35** (1997) 293
[64] M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov, L.M Plyasova, *Kinet. Katal.,* **5** (1998) 791
[65] P. Jin, Q. Chen, L. Hao, R. Tian, L. Zhang, L. Wang, *J. Phys. Chem. B,* **108** (2004) 6311
[66] Zakład Technologii Chemcznej UJ, *Procesy sorpcyjne. Skrypt do ćwiczeń,* Kraków 2010, str. 26-35 [publikacja przygotowana w ramach PO KL, w celu realizacji projektu „Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego"]
[67] informacja własna
[68] A. Krztoń, *Technika fotoakustyczna w spektroskopii FT-IR*, w: *Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej* (red.: M. Handke, Cz. Paluszkiewicz), Wydawnictwo Akapit, Kraków, 1998, pp 14-22
[69] S. Pasieczna, praca doktorska, UMCS, Lublin, 2006
[70] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A,* **779** (1997) 29
[71] L. Hu, S. Ji, Z. Jiang, H. Song, P. Wu, Q. Liu, *J. Phys. Chem. C,* **111** (2007) 15173
[72] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts,* Third Edition, John Wiley & Sons, LTD, 2001, pp 241-246
[73] A.P. Legrand (Ed.), *The Surface Properties of Silicas*, Wiley, New York, 1998
[74] T. Gavrilko, I. Ignatiuk, G. Puchkovska, Yu. Goltsov, L. Matkovskaya, J. Baran, M. Drozd, H. Ratajczak, *Vib. Spectrosc.,* **23** (2000) 199