

Úloha 3. Příprava mezoporézního materiálu MCM-41

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

RNDr. Markéta Chromá

Mgr. Jiří Krivohlávek

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

3.1 Úvod

Mezoporézní anorganické materiály jsou intenzivně studovány pro jejich potencionální uplatnění jako adsorbenty s velkým povrchem, kyselé a redoxní katalyzátory reakcí objemných organických látek a také jako nosiče pro katalyticky aktivní organokovové sloučeniny. Tyto materiály zahrnují mezoporézní molekulová síta, označovaná v literatuře jako MCM (Mobil Composition of Matter). Jsou to pevné látky s velkým povrchem (až $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) s charakteristickými válcovitými póry jednotné velikosti (16–100 Å), které zaujímají pravidelná uspořádání. Stěny pórů u těchto látek jsou amorfní. Na rozdíl od zeolitů, kde jsou jako templáty při syntéze používány malé molekuly, při přípravě mezoporézního materiálu jsou používány tenzidy, které jsou schopny vytvářet molekulární agregáty, micely. S pomocí těchto supramolekulárních templátů se anorganické prekurzory organizují do mezoporézního uspořádání a vytvoří pravidelnou strukturu. Odstranění organických látek extrakcí nebo kalcinací v kyslíkové atmosféře vede k tvorbě anorganického mezoporézního oxidu.

3.2 Mezoporézní anorganické materiály

Oblasti porézních anorganických materiálů je v posledních letech věnována zvýšená pozornost. Byly objeveny nové syntézní přístupy s použitím templátů, které umožňují přesné řízení velikosti a tvaru pórů. Lze jimi připravit materiály s úzkou disperzitou poloměru pórů. Použití templátu, které je založeno na vzájemné organizaci organicko-anorganických seskupení, se ukazuje jako nadějný základ nejen pro další rozvoj této oblasti, ale též pro syntézu hierarchických morfologií, které napodobují složité struktury nacházející se často v přírodě.

Z termodynamických měření bylo zjištěno, že materiály jako zeolity s vysokým obsahem křemíku a mezoporézní křemičité materiály s póry o průměru 30–50 Å jsou pouze o 8–14 kJ mol^{-1} méně energeticky stabilní než krystalický křemen, a to navzdory jejich patrným rozdílům v molárním objemu, velikosti pórů a hustotě struktury. Jelikož tedy neexistuje výrazná energetická hranice mezi nesčetnými možnými strukturními typy, které mohou vznikat, tzn. není prokázán značný termodynamický vliv, je vývoj syntézních postupů pro výrobu nových porézních materiálů zaměřen na zjištění vhodné kinetické cesty vedoucí k jejich vytvoření. Současný rozvoj porézních anorganických materiálů se týká především použití templátu (šablony) jako činidla určujícího konečnou strukturu. Podle velikosti pórů rozdělujeme, ve shodě s IUPAC, porézní anorganické látky na tři základní skupiny: mikroporézní, mezoporézní a makroporézní (*viz tab. 1*).

Tab. 1 Rozdělení porézních anorganických materiálů

Typ porézního anorg. materiálu	Oblast velikosti pórů	Konkrétní příklady	
mikroporézní	< 20 Å	aktivní uhlí zeolity	6 Å < 14.2 Å
mezoporézní	20 - 500 Å	M41S jíly xerogely	16 - 100 Å 10 Å, 100 Å > 100 Å
makroporézní	> 500 Å	aerogely porézní skla	> 500 Å > 500 Å

Mezoporézní anorganické materiály zahrnují vedle anorganických xerogelů (silikagel), jíly a mezoporézní molekulová síta (MMSs) objevená vědci Mobilu, označovaná v literatuře jako MCM (Mobil Composition of Matter) skupina materiálů, nebo také M41S. Označení jednotlivých molekulových sít je uvedeno v tab. 2.

Tab. 2 Zkratky používané v oblasti mezoporézních materiálů

Zkratka	Vysvětlení
M41S	mezoporézní molekulová síta připravená za bazických podmínek
MCM-41	křemičitý materiál s hexagonální mezostrukturou typu M41S
MCM-48	křemičitý materiál s kubickou mezostrukturou typu M41S
MCM-50	křemičitý materiál s lamelární mezostrukturou typu M41S
APM	mezostruktury připravené za kyselých podmínek
SBA-1	křemičitý materiál s kubickou mezostrukturou typu APM
SBA-2	křemičitý materiál s hexagonálně uspořádanými kulovitými póry typu APM
SBA-3	křemičitý materiál s hexagonální mezostrukturou typu APM
MSU	mezoporézní oxid hlinitý
MOMS	mezoporézní oxid manganatý
FSM	mezoporézní materiál připravený z kanemitu
TMS	mezoporézní oxidy přechodných kovů (Tech Molecular Sieves)

M41S jsou pevné látky s velkým povrchem (až 1400 m² g⁻¹) s charakteristickými válcovitými póry jednotné velikosti (16–100 Å), které zauímají pravidelná uspořádání, jež často napodobují fáze kapalných krystalů vytvořené templátem. Stěny pórů u těchto látek jsou **amorfní**. Na rozdíl od zeolitů, kde jsou jako templát používány malé molekuly, při syntéze M41S jsou používány látky, které jsou schopny vytvářet molekulární agregáty či supramolekulární seskupení (tenzidy).

M41S skupina mezoporézních molekulových sít je obvykle připravována tzv. **hydrotermální metodou**. Příslušné množství sloučeniny, která je **zdrojem křemíku** (tetraethoxysilan – TEOS, práškový oxid křemičitý, křemičitan sodný), se smísí s **tenzidem** (nejčastěji halogenid hexadecyltrimethylamonný), **katalyzátorem** (nejčastěji báze: hydroxid sodný, nebo hydroxid tetramethylamonný – TMAOH) a **vodou**. V případě hlinitokřemičitých M41S je do reakční směsi přidána rovněž sloučenina, která slouží jako zdroj hliníku. Poté je reakční směs ponechána několik dní „vyzrát“ při teplotě od –14 °C do 180 °C v závislosti na

druhu anorganického prekursoru. Během „zrání“ dochází k vyloučení M41S ve formě tuhé fáze. Tento mezostrukturní organicko-anorganický produkt je zfiltrován, promyt vodou a usušen za laboratorní teploty. Odstranění templátu (tenzidu) z pórů se provádí nejčastěji kalcinací produktu při teplotě kolem 500 °C, kdy dochází ke spálení tenzidu za vzniku mezoporézního anorganického materiálu.

Jak se ukazuje, tyto anorganické materiály nacházejí široké uplatnění a to především jako adsorbenty s velkým povrchem, kyselé katalyzátory, katalyzátory oxidačních reakcí objemných organických látek, alkylačních reakcí, tvarově selektivních polymerací organických polymerů, dále jako nosiče pro katalyticky aktivní organokovové sloučeniny, miniaturní reaktory pro reakce s přenosem elektronů, či jako povlaky senzorů.

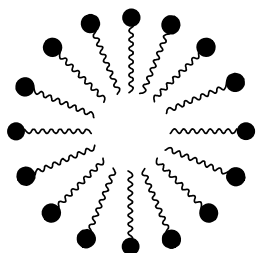
3.3 Templát

Přestože průběh hydrotermálního procesu ovlivňuje velké množství reakčních parametrů, můžeme prohlásit, že nejdůležitějším faktorem pro vznik určité struktury a morfologie výsledného produktu je právě templát, jehož přídavek do reakční směsi je velmi důležitým momentem při syntéze mikroporézních i mezoporézních materiálů. Tato látka organizuje anorganické prekursory, vyplňuje vzniklé póry a tím usnadňuje tvorbu porézních struktur. Pro přípravu mikroporézních materiálů (zeolitů) se používají látky jako např. halogenid tetrapropylamonný. Naopak pro mezoporézní materiály je nutno použít látek, které jsou schopny vytvářet větší útvary – micely, např. tenzidy.

3.3.1 Definice a vlastnosti templátu

Templátem jsou nazývány látky schopné pomocí vzájemného uspořádání jednotlivých molekul vytvářet centrální strukturu, kolem které vzniká anorganická mezostruktura z rozpuštěných anorganických prekursorů. S touto vlastností se setkáváme především u povrchově aktivních látek (**tenzidů**), jejichž molekuly obsahují dvě protichůdné části, lyofilní a lyofobní. Pojmem **lyofobní** (hydrofobní) skupina se označuje nepolární část molekuly tenzidu, která rozpouštědlo (vodu) odpuzuje (zpravidla uhlovodíkové zbytky odvozené od dlouhých alifatických řetězců alkanů a alkenů), naproti tomu **lyofilní** (hydrofilní) skupina je reprezentovaná polární částí molekuly, která má velkou afinitu k rozpouštědlu (vodě) a ve vodném prostředí je silně hydratovaná (obsahuje atomy, nebo skupinu atomů s velkou elektronegativitou a velkou elektronovou afinitou).

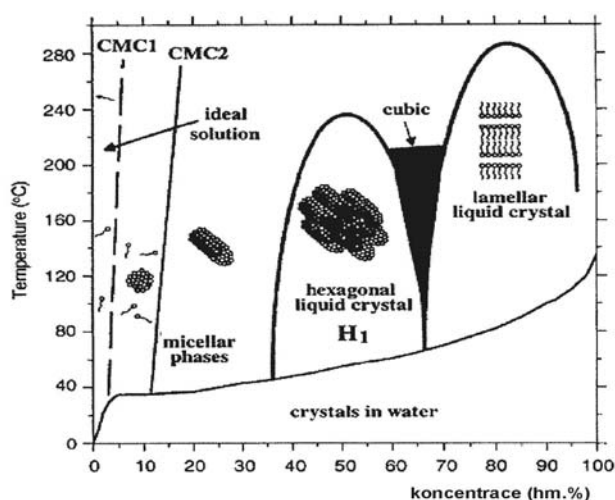
Tato polárně nepolární (**amfipatická**) struktura molekul způsobuje, že se v roztoku tenzidů uplatňují vzájemné interakce van der Waalsovského charakteru, a to nejen mezi jednotlivými molekulami tenzidu, ale rovněž mezi jednotlivými částmi tenzidu a molekulami rozpouštědla, což vede k mnohonásobné asociaci za vzniku shluků koloidních rozměrů tzv. **micel** (viz obr. 1). Např. bromid hexadecyltrimethylamonný ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$, dále jen $\text{C}_{16}\text{TMABr}$) vytváří ve vodě kulovité (sférické) micely, které sestávají z přibližně 90 molekul.



Obr. 1 Uspořádání micely v polárním prostředí

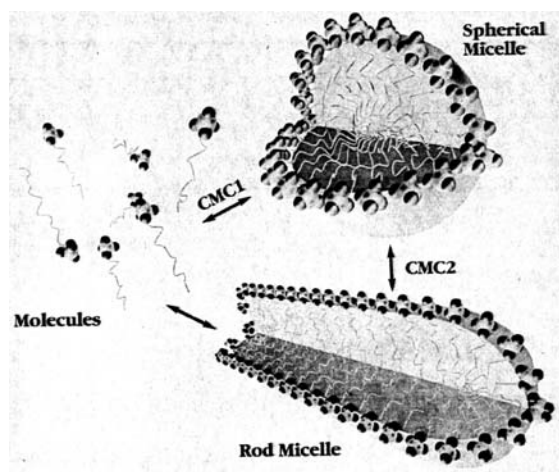
Jednotlivé molekuly jsou v micelách uspořádány takovým způsobem, že hydrofilní části jsou na povrchu a hydrofobní směřují ke středu micel a tvoří jejich vnitřní část. Takovéto uspořádání sice minimalizuje nežádoucí interakce mezi hydrofobními řetězci a vodou, ale zároveň způsobuje konkurenční nežádoucí repulsi mezi nabitými hydrofilními skupinami. Relativní stabilita micel je tedy dána rovnováhou mezi těmito konkurenčními faktory.

Schopnost vytvářet micely, tvar micel a výsledné uspořádání micel do kapalných krystalů závisí zejména na koncentraci tenzidu (viz obr. 2). Při velmi nízké koncentraci (c) je tenzid v roztoku přítomen ve formě volných rozpuštěných molekul, z nichž některé difundují na povrch rozpouštědla, kde se adsorbují na fázovém rozhraní mezi roztokem a vzduchem, pokrývají rovnoměrně povrch a vytvářejí tzv. **monomolekulární vrstvu povrchového filmu**. Po dosažení tzv. **kritické micelární koncentrace (CMC1)** molekuly nebo ionty spontánně vytvářejí malé kulovité agregáty (micely). Při ještě vyšší koncentraci ($CMC2$), kdy množství rozpouštědla mezi micelami ubývá, dochází ke shlukování kulovitých micel za vzniku prodloužených válcovitých útvarů (viz obr. 3).



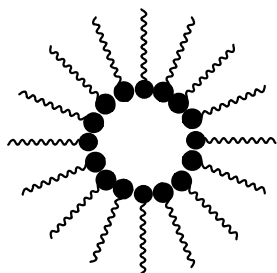
Obr. 2 Fázový diagram $C_{16}TMABr$

Další mírné zvýšení koncentrace vede k vytvoření **fáze kapalných krystalů (fáze LC)**, a to následujícím způsobem: nejprve dochází k agregaci válcovitých micel za vzniku těsného hexagonálního uspořádání LC, další vzrůst koncentrace způsobí vytvoření kubické bikontinuální fáze LC, následované vznikem lamelární fáze LC.



Obr. 3 Vytváření kulovitých a válcovitých micel

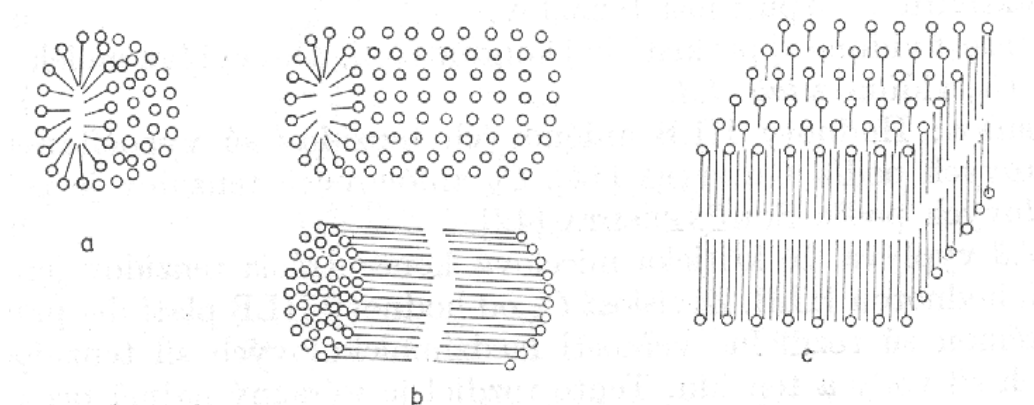
U některých systémů mohou při velmi vysokých koncentracích tenzidu existovat inverzní fáze, ve kterých je voda uzavřena uvnitř micely a hydrofilní části tenzidu směřují ke středu micely, zatímco hydrofobní části tvoří povrch micely (viz obr. 4). Ke stejnému uspořádání micel dochází také při použití nepolárních rozpouštědel.



Obr. 4 Inverzní uspořádání micel v nepolárním prostředí

3.3.2 Struktura micel

Zpočátku se předpokládalo, že tenzidy vytvářejí pouze kulovité micely. V současné době je známo velké množství tvarů micel. Základní uspořádání jsou kulovité, válcovité a lamelární (viz obr. 5).



Obr. 5 Základní tvary micel: a) kulovitá, b) válcovitá, c) lamelární

Lamelární micely se vyskytují v koncentrovanějších roztocích tenzidů, přičemž dvě vrstvy obsahují 50 až 100 molekul tenzidu. Válcovité nebo tyčinkovité micely jsou v podstatě na sebe poskládané vrstvy do kruhu uspořádaných tenzidů.

Při vytváření micel se uvolňuje adhezní energie uhlovodíkové části. Na základě této úvahy lze vypočítat asociační práci W :

$$W = N^{3/2} w_e - N w_m,$$

kde N je počet molekul nebo iontů tenzidu v micelle, w_m adhezní práce uhlovodíkové části připadající na jednu molekulu nebo iont tenzidu a w_e je práce potřebná na překonání elektrostatických sil ionogenních tenzidů vyplývající z jejich iontového charakteru.

Teorie micelární struktury byla rozvíjena na základě geometrie micelárních tvarů a dále na tom, jaké místo v molekule tenzidu zaujímá hydrofobní a hydrofilní skupina. **Kritický agregační parametr** (the critical packing parameter – *CPP*), na kterém závisí výsledná struktura micely (viz tab. 3), je definován následujícím způsobem:

$$CPP = V_H / a_0 l_c,$$

kde V_H je objem hydrofobní části molekuly, a_0 je plocha povrchu hydrofilní části a l_c je maximální (kritická) délka hydrofobního řetězce, která vyhovuje vztahu:

$$l_c \leq 1,5 + 1,265 n \quad [\text{Å}],$$

kde n je počet uhlíkových atomů v řetězci. Přesná hodnota l_c závisí na tvaru řetězce. Hodnota CPP tedy předurčuje chování tenzidu v roztoku prekursoru: čím je vyšší, tím bude menší zakřivení povrchu micely.

Tab. 3 Předpokládaná struktura micel pro různé hodnoty CPP

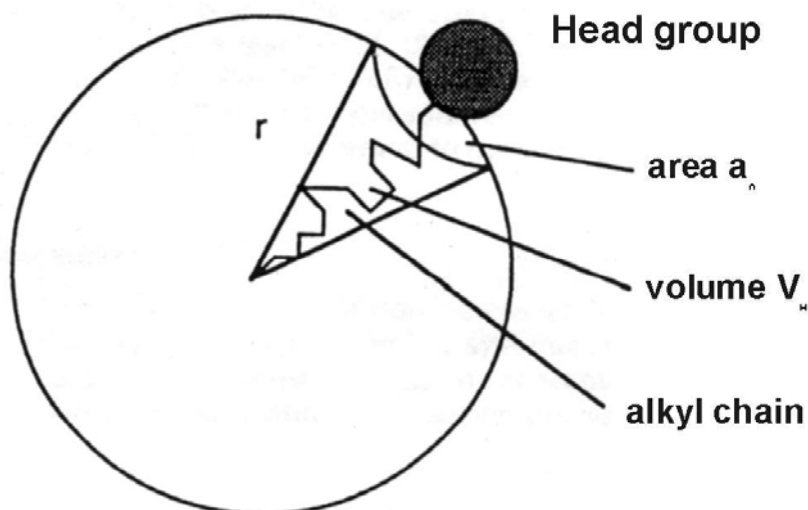
CPP	Typ tenzidu	Předpokládaná struktura micely
< 0,33	jednoduchý řetězec, velká hydrofilní skupina	kulovité nebo elipsoidní micely
0,33 – 0,5	jednoduchý tenzid, malá hydrofilní skupina	poměrně objemné válcovité nebo tyčinkovité micely
0,5 – 1,0	dva řetězce, velká hydrofilní skupina	váčekovité nebo dvouvrstevné struktury

Těsnost uspořádání jednotlivých molekul tenzidu v micelách závisí na takových geometrických parametrech jako je poloměr micely (r), objem hydrofobního řetězce (V_H), maximální délka řetězce (l_c) a plocha povrchu jedné hydrofilní skupiny (a_0) (viz obr. 6). Pro agregační číslo N , které udává počet molekul tenzidu v micelě, potom platí:

$$N = 4 \pi r^3 / 3 V_H \quad \text{nebo} \quad N = 4 \pi r^2 / a_0$$

Dále byla zjištěna závislost V_H na počtu uhlíkových atomů v řetězci n :

$$V_H = 27,4 + 26,9 n \quad [\text{Å}^3]$$

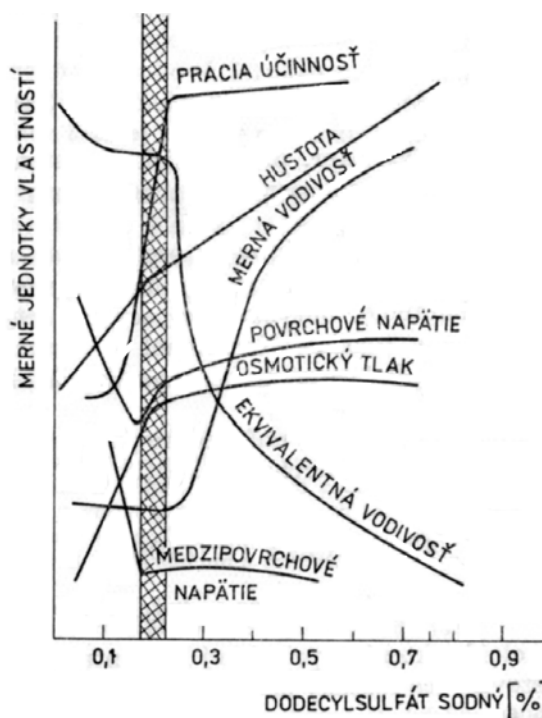


Obr. 6 Idealizovaná kulovitá micela

3.3.3 Kritická micelární koncentrace

Roztoky asociačních koloidů jsou stále a jejich vlastnosti lze dobře definovat. Setkáváme se u nich s anomáliemi, které jsou způsobeny tvorbou nebo přítomností micel. Potom lze kritickou micelární koncentraci stanovit z polohy zlomů nebo minim v grafech

závislosti různých fyzikálně chemických veličin (povrchové napětí, vodivost, viskozita, aktivní koeficient, UV-VIS absorpce atd.) na koncentraci tenzidu (viz obr. 7)



Obr. 7 Koncentrační závislost vlastností roztoku dodecylsulfátu sodného

Ke zjištění CMC lze využít sledování povrchového napětí v závislosti na koncentraci tenzidu. Pokud se v roztoku netvoří micely, vyhovuje závislost povrchového napětí na koncentraci poloempirické rovnici Szyszkowského:

$$\gamma_0 - \gamma = a \log(1 + bc),$$

kde γ_0 je povrchové napětí rozpouštědla, γ je povrchové napětí roztoků tenzidu o koncentracích c při stejné teplotě, a a b jsou konstanty. Pro velmi zředěné roztoky ($bc \ll 1$) přechází Szyszkowského rovnice na tvar:

$$\gamma_0 - \gamma = 0,4343 abc,$$

který vyjadřuje lineární závislost povrchového napětí na koncentraci. Po vytvoření micel klesne aktivita volných částic v roztoku, což vede k jejich desorpci z rozhraní roztok – vzduch.

Se zvyšující se koncentrací tenzidu je pokles povrchového napětí mnohem menší, eventuálně se na křivce $\gamma = f(c)$ vytvoří lokální minimum, charakterizující kritickou micelární koncentrací.

Povrchové napětí stanovujeme pomocí stalagmometru. Z váhy určitého počtu kapek standardního roztoku (vody) m_0 , u kterého je známa hodnota povrchového napětí γ_0 a z váhy stejného počtu kapek zkoumaného roztoku m vypočítáme povrchové napětí:

$$\gamma = m \gamma_0 / m_0$$

Pro povrchové napětí vody platí:

$$\gamma_0 = [73,0 - 0,15(t - 18)] \times 10^{-3} \text{ [N/m]}.$$

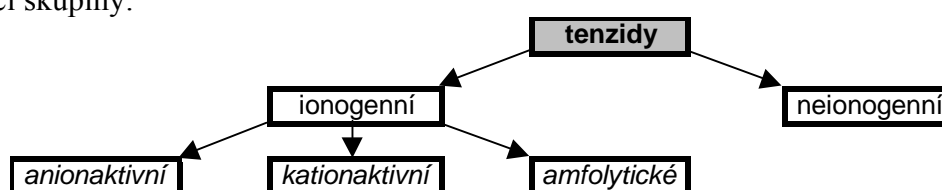
3.3.4 Rozdělení tenzidů

Pro vytvoření mezostruktury může být použito velké množství tenzidů, které se liší velikostí, tvarem, nábojem či přítomností rozličných funkčních skupin. Z hlediska kritérií pro klasifikaci je nejdůležitější hydrofilní (polární) skupina. V literatuře se nejčastěji používá rozdělení tenzidů podle jejich polární skupiny na dvě základní skupiny : ionogenní a neionogenní.

Ionogenní tenzidy obsahují funkční skupiny, které ve vodném roztoku disociují, přičemž vznikají záporně či kladně nabitě ionty, nebo jejich náboj závisí na pH prostředí. Tyto ionty jsou nositeli povrchové aktivity.

Neionogenní tenzidy jsou sloučeniny, které ve vodném roztoku nedisociují. Vodorozpustnost takovýchto sloučenin umožňuje přítomnost polárních funkčních skupin v molekule, které mají silnou afinitu k vodě.

Podle toho, jak jsou tenzidy ve vodných roztocích disociované, rozeznáváme tedy následující skupiny:



Anionaktivní tenzidy

U těchto tenzidů po disociaci ve vodném roztoku nese hydrofilní skupina záporný náboj. Jedná se například o:

- *sulfáty*: $C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
- *sulfonany*: $C_nH_{2n+1}SO_3H$
- *fosfáty*: $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$
- *karboxylové kyseliny*: $C_nH_{2n+1}COOH$

Kationaktivní tenzidy

Tyto tenzidy ve vodném roztoku disociují za vzniku kladně nabitých organických iontů, které jsou nositeli povrchové aktivity. K vytvoření mezostruktury se nejčastěji používají:

- *alkylamoniové soli*: $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$ $X = OH, Cl, Br, HSO_4$
 $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3NX$ $X = OH, Cl, Br, HSO_4$
- *dialkylamoniové soli*: $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2N^+Br^-$

Amfolytické tenzidy

Amfolytické tenzidy jsou sloučeniny se dvěma či více zásaditými a kyselými funkčními skupinami, které jsou schopné ve vodném roztoku disociovat a v závislosti na podmínkách prostředí (pH) poskytovat povrchově aktivní látky s anionaktivním, nebo kationaktivním charakterem. Dosud však nebyly použity pro přípravu mezoporézních materiálů.

Neionogenní tenzidy

Tenzidy patřící do této skupiny, jak již bylo zmíněno, ve vodném roztoku nedisociují. Mezi nejpoužívanější pro přípravu mezoporézních materiálů patří:

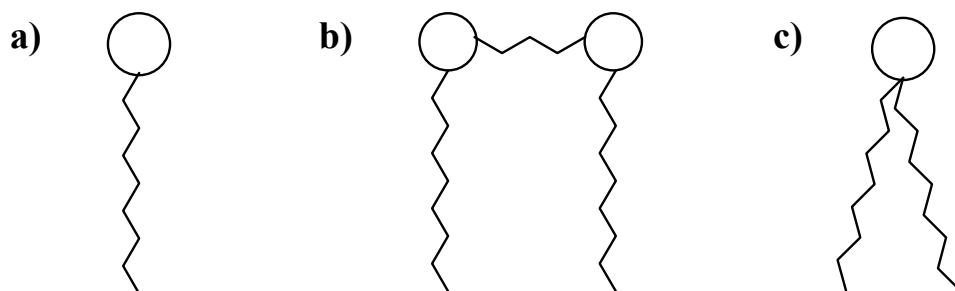
- *primární aminy*: $C_nH_{2n+1}NH_2$

- *polyethylenoxidy*: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

Dělení podle tvaru

Tenzidy lze rozdělit též podle tvaru na normální, geminální a tenzidy s vidličkovitým tvarem („swallow tail“) (viz obr. 8). V případě geminálních tenzidů se jedná o látky, které mají ve své struktuře dva dlouhé uhlovodíkové řetězce a dvě polární skupiny spojené kratším uhlovodíkovým řetězcem. Významnou předností těchto tenzidů jsou jejich nižší hodnoty CMC.

- *dialkyldiamoniové soli*: $[\text{C}_m\text{H}_{2m+1}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_m\text{H}_{2m+1}]\text{Br}_2$

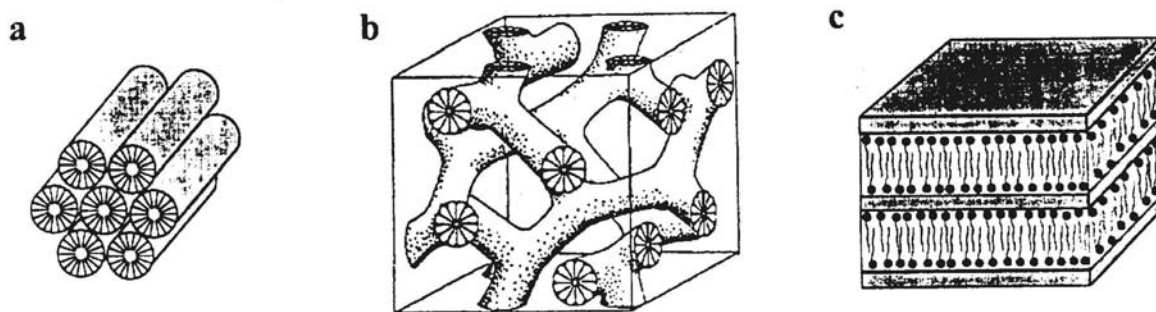


Obr. 8 Rozdělení tenzidů podle tvaru: a) normální, b) geminální, c) tenzid s vidličkovitým tvarem

3.4 Syntéza mezostrukturních materiálů

Mezoporézní systémy na bázi oxidu křemičitého byly objeveny jako první a jsou tedy nejčastěji studovány. Proto si na jejich příkladu popíšeme způsob přípravy. Jak již bylo zmíněno, k syntéze pravidelného mezoporézního křemičitého materiálu se používají čtyři základní reagenty: zdroj křemíku, tenzid, katalyzátor a voda. Reakční podmínky jsou určeny volbou zdroje křemíku, a to následujícím způsobem:

- je-li použit nemolekulární zdroj křemíku (práškovitý či vysrážený oxid křemičitý, vodní sklo), potom gel obsahující všechny reakční komponenty je vytvářen z nehomogenního roztoku a dále hydrotermálně zpracován při teplotě od 75 do 180 °C po dobu několika hodin až dní; typická koncentrace tenzidu je 15–30 %
- pokud je zvolen molekulární zdroj křemíku – alkoxyasilan (tetraethoxysilan – TEOS, tetramethoxysilan – TMOS), potom je z tenzidu, katalyzátoru a vody připraven nejdříve homogenní micelární roztok a teprve k tomuto roztoku je přidán molekulární alkoxyid. Mezostruktura se vytváří během několika sekund až minut při nižších teplotách (až –14 °C); koncentrace tenzidu je nízká (až 0,5 %); přídavek methanolu do roztoku prekursoru zajišťuje homogenitu a zvýšení výtěžku produktu



Obr. 9 Základní typy mezostruktur: a) hexagonální, b) kubická, c) lamelární

Jak ukazuje obr. 9, čisté křemičité mezostruktury vytvářejí nejčastěji tři strukturní typy:

- **hexagonální (H)** - jednorozměrný systém hexagonálně uspořádaných válcovitých pórů
- **kubická (C)** - trojrozměrný, bikontinuální systém pórů
- **lamelární (L)** - dvourozměrný systém křemičitých vrstev, které jsou proloženy dvouvrstvami tenzidu; po odstranění tenzidu dochází u tohoto typu vždy ke zhroucení mezostruktury, a proto je mu věnována menší pozornost

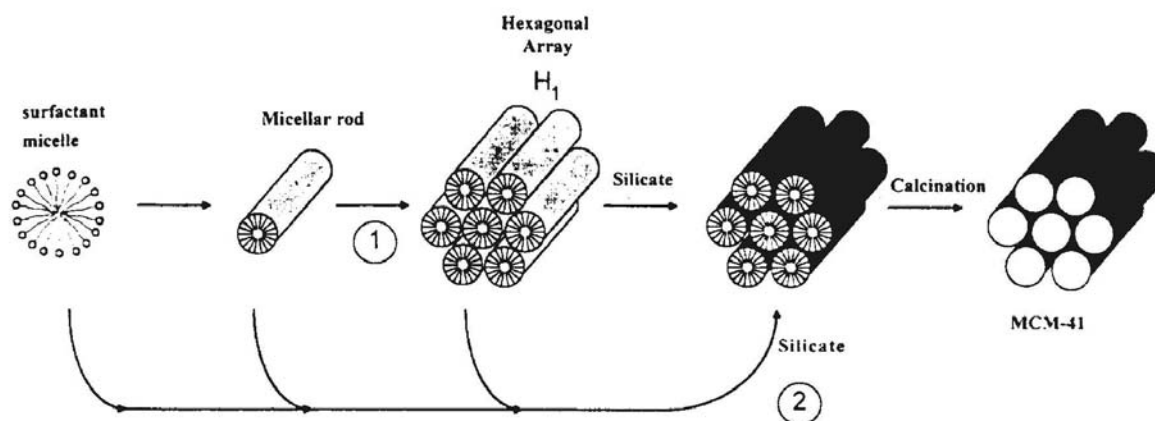
U všech těchto typů se setkáváme s pravidelným uspořádáním pórů (nebo vrstev), které je příčinou přítomnosti difrakčních maxim v práškovém difraktogramu, a to v oblasti nízkých úhlů ($1-5^\circ 2\theta$). Anorganické stěny pórů (nebo vrstev) jsou ovšem amorfni, čemuž odpovídá i přítomnost difúzního difrakčního maxima v práškovém difraktogramu v oblasti $20-25^\circ 2\theta$.

3.4.1 Mechanizmy vzniku mezostruktury

V současné době existuje několik modelů, které vedou k vysvětlení vzniku mezoporézních materiálů a poskytují tím racionální základ pro různé syntézní cesty. Tyto modely jsou založeny na přítomnosti tenzidu v roztoku, který řídí vytváření anorganické mezostruktury z rozpuštěných anorganických prekursorů. Způsob, jakým anorganické prekursory interagují s tenzidem je výchozí bod, kterým se jednotlivé modely liší.

„Liquid Crystal Templating“ mechanismus (LCT)

Tento mechanismus byl navržen vědeckými pracovníky Mobilu a je založen na podobnosti fáze kapalných krystalů tenzidu ve vodě a výsledného mezoporézního materiálu. Byla rovněž potvrzena závislost vzhledu konečné mezostruktury na délce uhlovodíkového řetězce tenzidu a koncentraci tenzidu.



Obr. 10 LCT mechanismus

Jak ukazuje *obr. 10*, byly navrženy dvě základní cesty mechanismu vzniku těchto materiálů:

- LC fáze tenzidu je přítomna v roztoku a slouží jako šablona ($c = H_1$), anorganické prekursorů potom pronikají do mezer mezi válcovité micely a kondenzují za vzniku anorganické sítě tvořící stěny pórů
- teprve interakce mezi tenzidem a anorganickými prekursorů (v oblasti pod hodnotou CMC) zprostředkuje hexagonální uspořádání a tvorbu micel pokrytých molekulami anorganického prekursoru

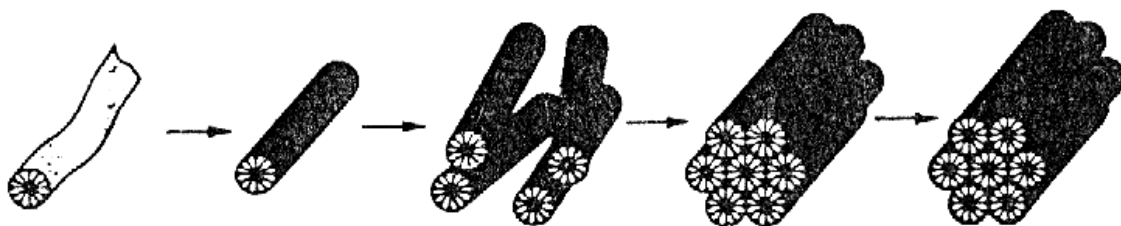
V obou případech anorganické sloučeniny, které nesou v zásaditém prostředí záporný náboj, přednostně interagují s polární částí tenzidu a kondenzují za vzniku kontinuální struktury. Výsledná anorganicko-organická mezostruktura pak může být posuzována jako hexagonálně uspořádané seskupení válcovitých micel tenzidu, zasazené do anorganické matrice. Odstranění tenzidu vede ke vzniku otevřené mezoporézní MCM-41 struktury.

V současné době je již známo, že první uvedené vysvětlení není pravděpodobné, protože použité koncentrace tenzidu byly mnohem nižší než hodnoty odpovídajících CMC2, požadovaných pro vytvoření hexagonálního uspořádání LC. Bylo však potvrzeno pro syntézy v odlišných reakčních systémech.

Druhá základní cesta LCT mechanismu předpokládá kooperativní interakci polární části tenzidu a anorganických prekursorů v oblasti pod hodnotou CMC daného tenzidu. V současné době je zjištěno, že počáteční přítomnost fáze LC není pro vznik MCM-41 nutná, ale ostatní detaily vzniku nejsou dosud úplně sjednoceny. Bylo odvozeno několik modelů, které sdílí základní myšlenku, že anorganické prekursorů podporují vytváření fáze LC pod hodnotou CMC.

Skládání křemičitých tyčinek („Silicate Rod Assembly“)

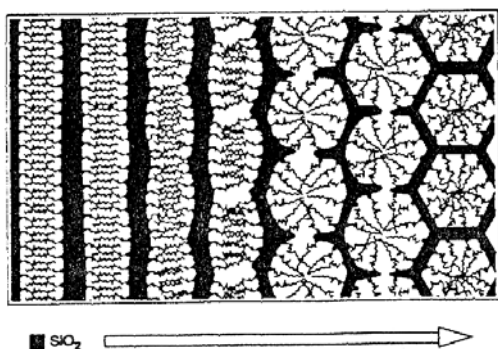
Tento model předpokládá, že při vzniku MCM-41 dochází nejdříve k vytvoření dvou až tří vrstev křemičitého prekursoru na povrchu izolovaných válcovitých micel tenzidu a takto vytvořené křemičité tyčinky potom zaujímají náhodné uspořádání, eventuálně se zorganizují do hexagonální mezostruktury (*obr. 11*). Během zahřívání a zrání dochází k dokončení kondenzace křemičité MCM-41 mezostruktury.



Obr. 11 Skládání křemičitých tyčinek

Vyrovnávání nábojové hustoty („Charge Density Matching“)

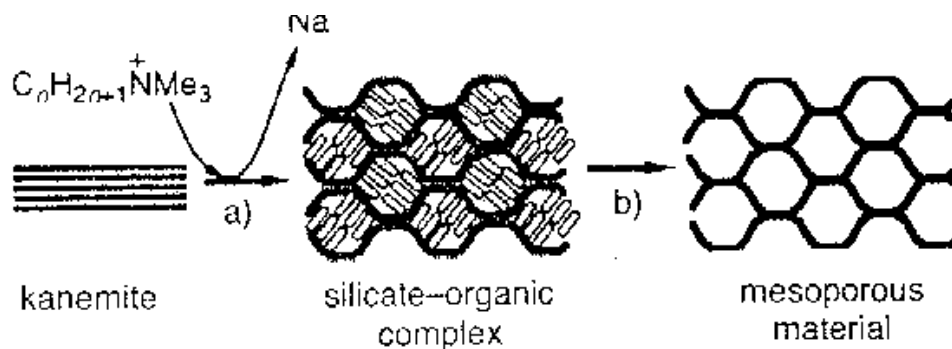
Tento model předpokládá, že hexagonální fáze by mohla být odvozena od počáteční lamelární, která byla detekována v reakční směsi pomocí práškové difrakce. Lamelární fáze je pravděpodobně vytvářena díky elektrostatické přitažlivosti mezi záporně nabitými křemičitany a kladně nabitou polární částí tenzidu (viz obr. 13). Během kondenzace křemičitých prekursorů dochází ovšem ke snížení nábojové hustoty, což je doprovázeno postupným zakřivením jednotlivých vrstev za účelem udržení rovnováhy nábojové hustoty s polární částí tenzidu. Tento proces tedy vede k přeměně původní lamelární mezostruktury na hexagonální.



Obr. 13 Postupná přeměna lamelární mezostruktury na hexagonální

Skládání vrstev („Folding Sheets“)

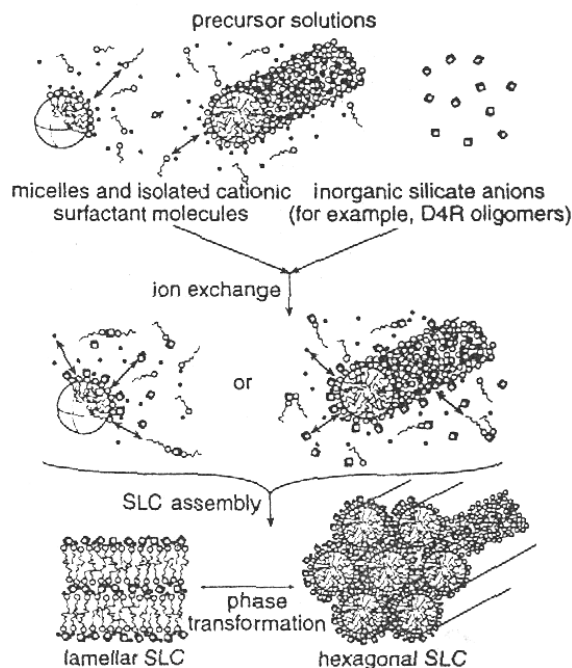
Rovněž u materiálů (označovaných FSM), které jsou připravovány vmezeřením kationaktivního tenzidu do kanemitu (typ hydratovaného křemičitanu sodného složeného z jednoduchých křemičitých vrstev) byl pozorován přechod od lamelární k hexagonální fázi. Jakmile se dostane tenzid pomocí iontové výměny do vrstevnaté struktury kanemitu, dochází k postupnému skládání křemičitých vrstev kolem tenzidu a ke konečné kondenzaci za vzniku hexagonální mezostruktury (viz obr. 14). Konečný produkt je velmi podobný MCM-41, a tudíž naprosto odlišný od původní struktury kanemitu.



Obr. 14 Skládání křemičitých vrstev kolem molekul tenzidu: a) iontová výměna, b) kalcinace

„Silicatropic Liquid Crystals“ (SLC)

Za reakčních podmínek, které zabraňují kondenzaci křemičitých prekurzorů (nízká teplota, vysoké pH), je možná existence vzájemného uspořádání křemičitanů a tenzidu. V micelárním roztoku $C_{16}TMABr$ dochází v přítomnosti křemičitanových aniontů k tvorbě hexagonální fáze. Iontová výměna halogenidového aniontu tenzidu za křemičitanový vede k vytvoření „fáze silikatropních kapalných krystalů“ (fáze SLC), tedy k vytvoření křemičitanem pokrytých válcovitých micel (viz obr. 15). Fáze SLC vykazuje chování velmi podobné typickým lyotropním systémům s tím rozdílem, že koncentrace tenzidu je velmi nízká a křemičitanový anion je reaktivní. V důsledku zahřívání fáze SLC dochází k nevratné kondenzaci křemičitanů za vzniku MCM-41.



Obr. 15 Vytváření SLC fáze

Shluky křemičitých tyčinek

V předchozích modelech bylo pohlíženo na vytváření MCM-41 jako na sled událostí, ke kterým dochází homogenně v celém roztoku. Vznik MCM-41 však lze považovat za heterogenní děj. Pomocí nízkoteplotního transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a rentgenové práškové difrakce byla dokázána přítomnost shluků válcovitých micel „obalených“ křemičitým povlakem, přičemž přítomnost shluků samotných válcovitých micel

byla potvrzena již před vysrážením křemičitanů. Během reakce křemičitany difundují k povrchům jednotlivých micel uvnitř shluku a postupně se na tyto povrchy ukládají. Ze shluků válcovitých micel tedy nakonec vznikají shluky křemičitanem pokrytých micel. To znamená, že shluky micel slouží jako nukleační centra pro vytváření MCM-41.

Obecný „Liquid Crystal Templating“ mechanismus

Povaha interakce mezi tenzidem a anorganickými prekursory, která je dána reakčními podmínkami a volbou reaktantů, může ovlivňovat fyzikální a chemické vlastnosti výsledného produktu. Obecný mechanismus vytváření mezostruktur je založen na specifickém typu interakce mezi daným anorganickým prekursorem (I) a polární částí tenzidu (S). Pokud je brána v úvahu též přítomnost pomocného aniontu (X⁻), či kationtu kovu (M⁺), je výsledkem velmi užitečný klasifikační systém (viz tab. 5).

Tab. 4 Rozdělení mechanismu vzniku mezostruktur dle typu interakce anorganického prekursoru s polární částí tenzidu

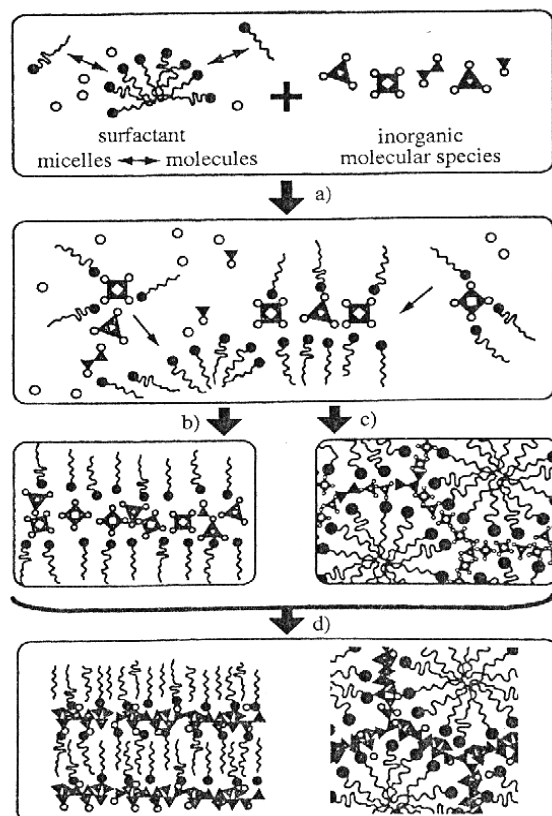
Typ interakce	Označení	Příklad
Elektrostatická interakce	S ⁺ I ⁻	I S křemičitan, antimoničnan trimethylamoniový kation
	S ⁻ I ⁺	I S Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Al ³⁺ sulfát
	S ⁺ XI ⁺	I X S křemičitan (nízké pH) Cl ⁻ trimethylamoniový kation
	S ⁻ M ⁺ I ⁻	I M S hlinitan Na ⁺ fosfát
Vodíková vazba	S ⁰ I ⁰	I S křemičitan amin
	N ⁰ I ⁰	I N křemičitan polyethylenoxid
Kovalentní vazba	S-I	I S niobičnan, tantaličnan amin

Obecný LCT mechanismus tedy předpokládá existenci počáteční interakce mezi anorganickým prekursorem a tenzidem, která napomáhá vytvoření fáze LC s molekulami anorganického prekursoru na povrchu. Polymerace a kondenzace anorganických látek pak vede ke vzniku mezostruktury (viz obr. 16). Tento model vzájemného uspořádání molekul tenzidu a anorganického prekursoru vysvětluje vznik nejen křemičitých mezostruktur, ale rovněž mezostruktur, ve kterých křemík není obsažen.

Elektrostatická interakce

Pokud se zaměříme na přípravy, při kterých dochází k elektrostatické interakci mezi křemičitým prekursorem a tenzidem, mohou být příslušné křemičité mezostruktury připraveny (podle výše uvedeného klasifikačního systému) S^+I^- nebo $S^+X^-I^+$ cestou.

Jako S^+I^- může být označena druhá základní cesta původního LCT mechanismu. To znamená, že k přípravě je použit kationaktivní tenzid (S^+) a pH reakční směsi je upraveno na hodnotu, při které jsou anorganické prekursor (I) záporně nabity (pH = 9–14). Příprava v bazickém prostředí vede ke vzniku **M41S skupiny molekulových sít** ve třech mezostrukturách: MCM-41, MCM-48 a MCM-50 (viz tab.5).



Obr. 16 Obecný LCT mechanismus: a) vzájemná nukleace; b), c) vytvoření LC; d) anorganická polymerace a kondenzace

Syntéza prováděná v kyselém prostředí, pod izoelektrickým bodem oxidu křemičitého (pH \approx 2), je označována jako $S^+X^-I^+$. Za těchto podmínek jsou křemičité sloučeniny kladně nabity (I^+). Jako templát je použit opět halogenid hexadecyltrimethylamonný – kationaktivní tenzid (S^+), přičemž halogenidový anion pomocí slabých vodíkových vazeb snižuje repulsi mezi I^+ a S^+ . Takto připravené materiály jsou označovány jako **APM materiály** („Acid Prepared Mesoporous Structures“).

SBA-1 je APM materiál s kubickou mezostrukturou, která však na rozdíl od MCM-48 není bikontinuální. SBA-3 je APM mezostrukturální analog MCM-41. Kysele připravené materiály mají na rozdíl od bazicky připravených širší stěny pórů a opačný náboj, což je dáno odlišnými podmínkami při srážení. Struktura SBA-3 nese mírně kladný celkový náboj, tzn. že tenzid (S^+X^-) může být odstraněn extrakcí ethanolem. Zatímco anorganická síť MCM-41 je negativně nabita a tenzid tudíž může být vymyt pouze pomocí okyseleného alkoholu. SBA-2

má strukturu sestávající se z hexagonálně uspořádaných kulovitých pórů, které mohou být považovány za kulovité micely. Tato struktura však v původním systému LC nebyla nalezena.

Tab. 5 Označení a typy mezostruktur křemičitých molekulových sít

Způsob přípravy	Označení	Mezostruktura	Grupa symetrie
S ⁺ T	MCM-41	hexagonální	p6m
	MCM-48	kubická	Ia-3d
	MCM-50	lamelární	p2
S ⁺ XI ⁺	SBA-1	kubická	Pm-3n
	SBA-2	hexagonální	P6 ₃ /mmc
	SBA-3	hexagonální	p6m

Vodíková vazba

Křemičité mezostruktury mohou být připraveny pomocí vodíkové vazby mezi polární částí alkylaminu (S⁰) a tetraethoxysilanem (I⁰). Neionogenní tenzidy mají v porovnání s ionogenními mnohem větší tendenci vytvářet ve vodném prostředí micely, jak můžeme usoudit z jejich řádově dvakrát menších hodnot CMC1 ve srovnání s hodnotami CMC1 ionogenních tenzidů se stejným počtem uhlíků v řetězci. Silná tendence vytvářet micely společně s možností vzniku vodíkové vazby je dostačující k vytvoření mezostruktury. Takto připravené materiály však v důsledku nepřítomnosti elektrostatické interakce, která za běžných podmínek ovlivňuje uspořádání jednotlivých válcovitých micel, postrádají pravidelné uspořádání pórů dalekého dosahu. Naopak výhodou těchto materiálů jsou jejich širší stěny pórů, větší termická stabilita a vyšší stupeň kondenzace křemičitých sloučenin než u materiálů připravených LCT mechanismem. Jelikož je křemičitá síť výsledné mezostruktury bez náboje, tenzid může být odstraněn extrakcí rozpouštědly.

„True Liquid Crystal Templating“ mechanismus

Při použití roztoku polyethylenoxidu o koncentraci, která se pohybuje v oblasti fáze LC, lze připravit monolitní mezoporézní křemičitany. TMOS je přidán k roztoku tenzidu. Po odstranění methanolu, který způsobuje destabilizaci fáze LC tenzidu, dochází k vytvoření hexagonální mezofáze. V závislosti na délce uhlovodíkového řetězce lze rovněž připravit lamelární a kubickou mezostrukturu. Tento syntézní přístup je považován za „True LCT“ mechanismus a podporuje životaschopnost první základní cesty původně navrženého LCT mechanismu pro MCM-41. V této metodě přípravy je organicko-anorganická interakce méně důležitá než skutečná přítomnost fáze LC v roztoku.

3.4.2 Ovlivnění velikosti pórů

Průměr pórů u mezoporézních materiálů je přibližně o jeden řád větší než u zeolitů a může být ovlivňován v rozsahu od 1,5 do 10 nm. Tyto materiály se vyznačují velkým povrchem (větším než 1000 m² g⁻¹), objemem pórů dosahujícím hodnoty až 0,5 cm³ g⁻¹ a v důsledku templátu též úzkým rozdělením velikostí pórů. Dvourozměrné pravidelné uspořádání pórů v širokém rozsahu je ovlivňováno koncentrací tenzidu, anorganickým prekursorem a reakčními podmínkami.

Na utváření pórů mají vliv tyto tři základní kroky: syntéza, sušení mezostrukturního materiálu a odstranění templátu. Mírného řízení velikosti pórů lze dosáhnout již při syntéze, a to volbou typu reagentů, použitými reakčními podmínkami a dále podmínkami nastolenými

při „zrání“. Jakmile je však materiál izolován, jeho struktura a konektivita pórů je v podstatě stálá. Při sesychání dochází k mírnému smrštění anorganické sítě. Tento fakt je v silném kontrastu s mikroporézními amorfními materiály, kde je sušení hlavním parametrem, který určuje konečný průměr pórů. Konečný objem a velikost pórů u mezoporézních materiálů ovlivňuje především zvolená metoda a podmínky použité při odstraňování templátu, tyto parametry však (kromě extrémních podmínek) nemají vliv na uspořádání a konektivitu pórů. Souvislá představa kontroly průměru pórů od syntézy po odstranění templátu nebyla dosud sestavena, ale jednotlivé aspekty, které ovlivňují konečnou poréznost, mohou být shrnuty následovně:

Vliv délky uhlovodíkového řetězce tenzidu. Přibližné předurčení velikosti pórů v anorganicko-organickém materiálu může být provedeno pomocí změny délky uhlovodíkového řetězce tenzidu. Např. u $C_n\text{TMABr}$, kde $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ vzrůstá velikost pórů připravených materiálů přibližně o $2,25 \text{ \AA}$ s každým dalším uhlíkem v řetězci. Tenzidy se sudým počtem uhlíků v řetězci jsou snadněji připravené, a proto je obvykle nejmenší možné zvětšení, popř. zmenšení průměru pórů o přibližně $4,5 \text{ \AA}$. Nejkratší uhlovodíkový řetězec tenzidu, při jehož použití ještě dochází k vytvoření mezostruktury, je řetězec s osmi uhlíky. Nejmenší možná velikost pórů je pak kolem 15 \AA . V důsledku nízké rozpustnosti a vysokých bodů tání u tenzidů s větším počtem uhlíků než 18, je prakticky nejvyšší možná hodnota průměru pórů, dosažená pomocí změny délky řetězce, asi 45 \AA .

Vliv přídavku organické látky. Rozpuštěním hydrofobních molekul uvnitř válcovitých micel tenzidu (před kondenzací křemičité sítě) vede k vytvoření materiálů s pravidelnými hexagonálně uspořádanými póry o průměru až 80 \AA . Bylo např. zjištěno, že s rostoucí koncentrací 1,3,5-trimethylbenzenu (TMB) v reakční směsi téměř lineárně vzrůstá průměr pórů konečného produktu. Takto dosažený maximální průměr pórů je přibližně 65 \AA (určeno pomocí práškové difrakce), jak však bylo zjištěno pomocí TEM, nepravidelné póry mohou dosahovat velikosti až 120 \AA .

Přeměna struktur při zvýšené teplotě. Křemičité mezostruktury mohou při zvýšené teplotě podléhat v alkalickém prostředí transformaci, která je doprovázena zvětšením průměru pórů ze 30 na 70 \AA . Šířka stěn pórů zůstává přibližně konstantní ($\sim 6 \text{ \AA}$) i po 10 dnech zahřívání. Materiál si i po kalcinaci při $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ponechává neporušenou mezostrukturu.

Vliv typu tenzidu. Mechanismus vzniku mezostruktury ovlivňuje pravidelnost uspořádání a šířku stěn pórů. Vzhledem k tomu, že při použití neionogenních tenzidů jako templátu se výsledný materiál vyznačuje menší pravidelností pórů a větší šířkou jejich stěn než při použití ionogenních tenzidů, můžeme usuzovat, že elektrostatická interakce má kladný vliv na vytvoření pravidelné mezostruktury, a naopak její nepřítomnost (při použití neionogenních tenzidů) umožňuje vytvoření širších stěn pórů.

Vliv přídavného rozpouštědla. Přítomnost různých alkoholů, etherů, karboxylových kyselin, ketonů a amidů má vliv na strukturu křemičitého mezoporézního materiálu. Typ a koncentrace přídavného rozpouštědla má vliv na konečný průměr pórů. Např. v systému rozpouštědel voda:methanol klesá kontinuálně průměr pórů s klesajícím poměrem voda:methanol až o 5 \AA . Přídavné rozpouštědlo totiž mění termodynamiku roztoku, což má vliv buď na těsnost uspořádání či počet molekul tenzidu v micelle a je tedy příčinou poklesu velikosti pórů.

Vliv metody odstranění templátu. V současné době existují čtyři základní metody k odstranění templátu:

- kalcinace
- extrakce rozpouštědly
- superkritická extrakce
- zpracování kyslíkovým plazmatem, ozonem

U MCM-41 materiálu připraveného kalcinací v proudu dusíku, kyslíku a vzduchu dochází během kalcinace k další kondenzaci křemičité sítě. Křemičité materiály jsou při kalcinaci stabilní až do 900 °C a při této teplotě dochází ke snížení průměru pórů (~23 %). Naopak vzorky, které byly před kalcinací extrahovány ethanolem, jsou stabilní do 800 °C a celkový pokles průměru pórů je přibližně o 24 % (11 % po extrakci a dalších 13 % při následné kalcinaci). Maximální snížení velikosti pórů v důsledku různých podmínek procesu (předtím než nastane zhroucení mezostruktury) je ~25 %.

Vliv úpravy stěn pórů. K úpravě stěn pórů bylo použito velké množství sloučenin včetně silanů, alkoholátů hlinitých, kombinovaných sloučenin křemíku a hliníku a sloučenin bóru či fosforu. Trimethylsilylace MCM-41 vede ke snížení poloměru pórů až o 4,5 Å.

Literatura

- Rathouský, J.; Zukalová, M.; Zukal, A. *Chem. Listy* 91, 413, **1997**.
- Rathouský, J.; Zukalová, M.; Zukal, A. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 63, 271, **1998**.
- Mokaya, R.; Zhou, W.; Jones, W. *Chem. Comm.* 51, **1999**.
- Zang, S.M.; Sokolov, I.; Coombs, N.; Kresge, C.T.; Ozin, G.A.: *Adv. Mater.* 11, 1428, **1999**.
- Edler, K. J.; White, J. W. *Chem. Mater.* 9, 1226, **1997**.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J., Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* 359, 710, **1992**.
- Brinker, C. J. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 798, **1996**.
- Ying, J.Y.; Mehnert, Ch. P.; Wong, M.S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 56, **1999**.
- Blažej, A.; Hodul, P.; Markušovská, E.; Novák, L.; Paulovič, M.; Vyskočil, I. *Tenzidy*, Bratislava **1977**
- Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J. *Chem. Mater.*, 8, 1682, **1996**.
- Coello, A.; Meijide, F.; Mougán, M.A.; Núñez, E.R.; Tato, J.V. *J. Chem. Ed.*, , 72, 73, **1995**.
- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Kennedy, G.J.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Schramm, S.E. *Chem. Mater.*, 6, 1816, **1994**.
- Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.*, 6, 1176, **1994**.
- Behrens, P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 35, 515, **1996**.

3. 5 Pracovní postup

Předmětem úlohy bude příprava křemičitého mezoporézního molekulového síta typu MCM-41 s hexagonálním uspořádáním pórů a jeho charakterizace pomocí rentgenové práškové difrakce, termické analýzy, ^{29}Si NMR spektroskopie a stanovení měrného povrchu metodou BET. Možné syntetické postupy jsou uvedeny níže. Liší se výchozím zdrojem oxidu křemičitého, rozpuštědlem a použitým pH reakčního roztoku.

Po dohodě s cvičícím použijte jeden z uvedených postupů.

3.5.1 Příprava MCM-41 z $\text{Si}(\text{OEt})_4$ v bazickém prostředí

Před zahájením cvičení vypočtete jaké množství vody a kolik cm^3 35% NH_3 použijete na přípravu potřebného množství roztoku.

V kádince o objemu 600 cm^3 rozpustíme tenzid bromid n-cetyltrimethylammoný ($\text{C}_{16}\text{TMABr}$) (2.4 g) ve 120 cm^3 destilované vody zahřáté na asi $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Jakmile dojde k vyčeření roztoku, přidáme 10 cm^3 26% NH_3 . Reakční směs mícháme na magnetické míchačce po dobu minimálně 5 minut, poté pomalu přilijeme 10 cm^3 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS). Po přidání TEOSu se téměř ihned roztok mléčně zakalí a po chvíli se začne vylučovat bílá látka. Směs dále mícháme minimálně 12 hodin. Vyloučenou látku zfiltrujeme na fritě č. 4, promyjeme destilovanou vodou a ethanolem a ponecháme schnout volně na laboratorním stole, po dobu asi 3 dnů (popřípadě hodinu v horkovzdušné sušárně při $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Výtěžek reakce činí asi 5 g MCM-41 s templátem.

3.5.2 Příprava MCM-41 z $\text{Si}(\text{OEt})_4$ v kyselém prostředí

Po rozpuštění 1.11 g $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ v 50 cm^3 destilované vody přidáme do roztoku za stálého míchání na magnetické míchačce 6.70 cm^3 HCl (37 %) a 10.40 cm^3 HCONH_2 a tento čirý roztok dále mícháme v teflonové kádince při laboratorní teplotě ještě 48 hodin. Poté k roztoku přidáme 0.80 cm^3 TEOSu a roztok mícháme dalších 5 minut. Reakční směs ponecháme „zrát“ 3 dny při laboratorní teplotě a vyloučenou sraženinu následně zfiltrujeme a promyjeme destilovanou vodou. Získáme asi 0.45 g bílé práškovité látky.

3.5.3 Příprava MCM-41 ze silikagelu

V 22.20 cm^3 destilované vody za stálého míchání na magnetické míchačce při $35 \text{ }^\circ\text{C}$ rozpustíme 3.04 g $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ a 2.36 cm^3 TMAOH (25 %). K čirému roztoku postupně během jedné hodiny přidáme 2.00 g silikagelu a reakční směs mícháme ještě jednu hodinu. Poté ponecháme „zrát“ 20 hodin při laboratorní teplotě a následně zahříváme na $150 \text{ }^\circ\text{C}$ v autoklávu po dobu 48 hodin. Vyloučenou sraženinu zfiltrujeme a promyjeme vodou. Získáme asi 5.3 g bílé práškovité látky.

3.5.4 Příprava MCM-41 z $\text{Si}(\text{OEt})_4$ v prostředí ethanolu

Před zahájením cvičení vypočtete, jaké navážky látek použijete na přípravu potřebného množství roztoku, aby molární poměry reagentů byly 1 TEOS : 0.2 $\text{C}_{16}\text{TMABr}$: 21 NH_3 : 50 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 475 H_2O . Výchozí množství $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ bude 1.00 g.

Za stálého míchání na magnetické míchačce rozpustíme 1.00 g $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ ve směsi ethanol-voda-amoniak při pH 12.5. Po vyčeření roztoku přidáme pomalu vypočtené množství TEOSu. Mícháme za laboratorní teploty po dobu minimálně 12 hodin. Vyloučenou látku zfiltrujeme na fritě č. 4, promyjeme destilovanou vodou a ethanolem a ponecháme schnout volně na vzduchu po dobu asi 3 dnů (popřípadě hodinu v horkovzdušné sušárně při 100 °C). Výtěžek reakce činí asi **XX** g MCM-41 s templátem.

Organický templát odstraníme z pórů MCM-41 opatrnou kalcinací. Suchý vzorek MCM-41 nasypete na křemennou lodičku a zvažte před a po kalcinaci. Vypočítejte hmotnostní úbytek a srovnajte jej s výsledky termické analýzy.

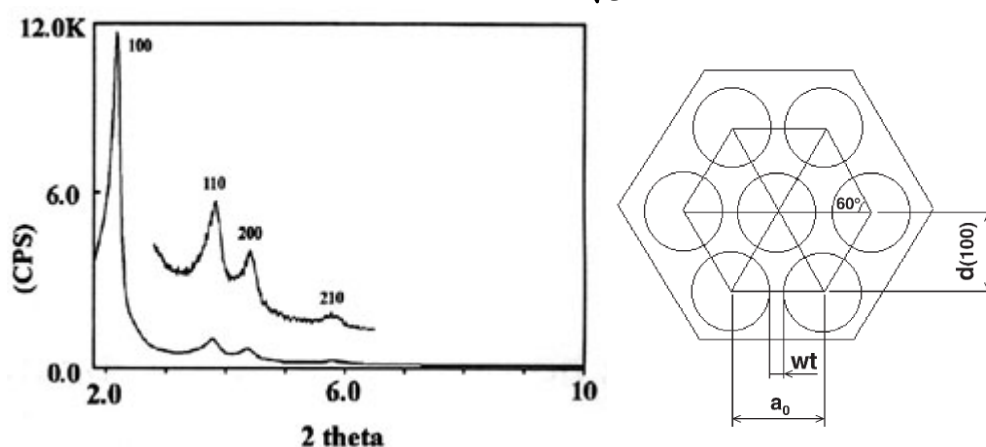
Kalcinaci proveďte zahřátím připravené látky na 550 °C v proudu N_2 , po dobu 2 h. Poté následně zahřívajte po dobu 3 hodin v proudu O_2 k úplnému odstranění uhlíkatých zbytků. Viz návod pro obsluhu pece a nastavení teplotního programu.

Vypracujte protokol o úloze obsahující princip přípravy, postup, pozorování, výpočty, výsledky, diskuzi a závěry.

3.6 Úkoly

1. Stanovte praktický výtěžek reakce vzhledem k množství použitého TEOSu.
2. Proved'te analýzu připraveného nekalcinovaného MCM-41 pomocí rentgenové práškové difrakce. Viz úloha 10. Zjistěte hodnoty d jednotlivých difrakcí a vypočtete a_0 . Následně proved'te analýzu připraveného kalcinovaného materiálu pomocí rentgenové práškové difrakce a vyhodno'te d a vypočtete a_0 . Došlo k zmenšení nebo zvětšení průměru pórů?

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



3. Proved'te analýzu připraveného materiálu pomocí termické analýzy TG/DSC. Viz úloha 8. Vypočítejte množství templátu, které bylo obsaženo v materiálu. Přiřaďte tepelné efekty na křivce DSC jednotlivým dějům. Srovnejte hmotnostní úbytek s výsledky při kalcinaci.
4. Proved'te analýzu měrného povrchu (BET) kalcinovaného MCM-41 materiálu pomocí adsorpce dusíku. Viz úloha 7. Ze získaných dat vypočtete tloušťku stěny wt a průměr pórů.
5. Vypočtete koncentraci $C_{16TMABr}$ v reakční směsi a srovnejte s hodnotou CMC tohoto tenzidu - $(10.6 \pm 2,6) \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

3. 5 Working procedure

The goal of this laboratory exercise will be to synthesize silicate mesoporous molecular sieve of the MCM-41 type with hexagonal arrangement of pores and its characterization by X-ray powder diffraction, thermal analysis, ^{29}Si NMR spectroscopy and adsorption porosimetry for surface area analysis by the BET method. Available synthetic procedures are listed below. These methods differ in the starting source of silicate, solvent and pH of reaction solutions.

Discuss with your lecturer selection of one of the procedures below:

3.5.1 Synthesis of MCM-41 from $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in basic solution

Ahead of laboratory class calculate amount of water (mL) and volume (mL) of 35% NH_3 that will be used for the preparation of 10 mL of 26% solution.

In a beaker of 600 mL volume dissolve surfactant n-cetyltrimethylammonium bromide ($\text{C}_{16}\text{TMABr}$) (2.4 g) in 120 mL of distilled water that was warmed to about 30 °C. As soon as the solution clears, add 10 mL of 26% solution of NH_3 . The reaction mixture is then stirred with a magnetic stirrer for at least 5 minutes, and then 10 mL of $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) is added slowly. After addition of TEOS, the solution turns milky white and after a while, a white solid starts to precipitate. The reaction mixture is then stirred with a magnetic stirrer for at least 12 hrs. The precipitate is filtered off with a glass frit no. 4, washed with distilled water and ethanol and left to dry in open air for 3 days (or alternatively 1 hr in an oven at 100 °C). The yield is about 5 g of MCM-41 including the template.

The organic template is removed from the pores of MCM-41 by careful calcination. A dry sample of MCM-41 place on a quartz boat and weigh before and after calcination. Calculate mass loss and compare with results of thermal analysis.

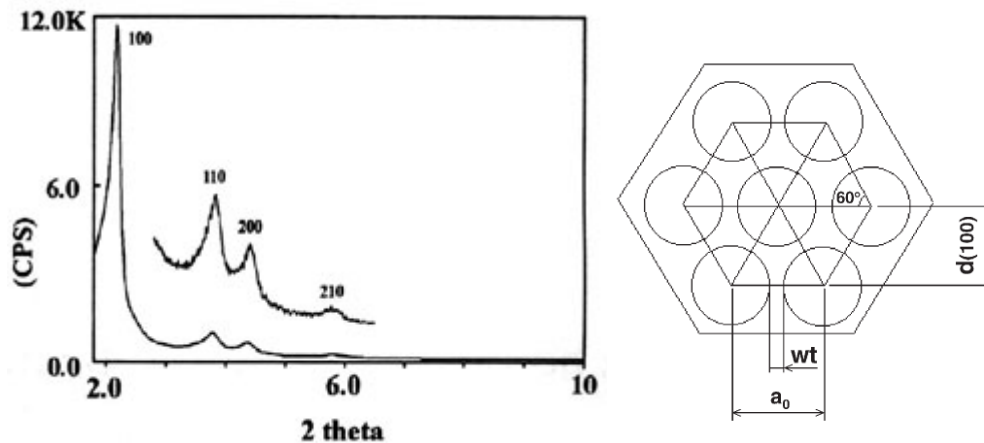
Perform calcination by heating the sample of dry MCM-41 in a tube furnace to 550 °C in a flow of N_2 for 2 hrs. Then heat the sample for 3 hrs in a flow of O_2 to completely remove all organic residues.

Prepare a laboratory protocol on your work containing the principle of the synthetic reaction, description of the synthetic steps, your own observations, calculations, results, discussion, and conclusions.

3.6 Tasks

1. Calculate practical yield of MCM-41 with respect of amount of TEOS used.
2. Analyze the prepared uncalcined MCM-41 material by X-ray powder diffraction. Evaluate the values of d for individual observed diffractions and calculate a_0 . Then analyze the calcined material by X-ray powder diffraction. Again evaluate d and a_0 . Did the pore diameter increased or decreased after calcination?

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



3. Analyze the prepared uncalcined MCM-41 material by thermal analysis. Calculate amount of template that was occluded in the pores. Assign thermal effects on the DSC curve to individual processes. Calculate the total mass loss and compare with results of calcination.
4. Perform analysis of surface area by the BET method for calcined MCM-41 material. From the obtained data calculate wall thickness wt and pore diameter.
5. Calculate concentration of $C_{16}TMABr$ in the reaction mixture and compare it with critical micelle concentration (CMC) of this surfactant - $(10.6 \pm 2,6) \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.