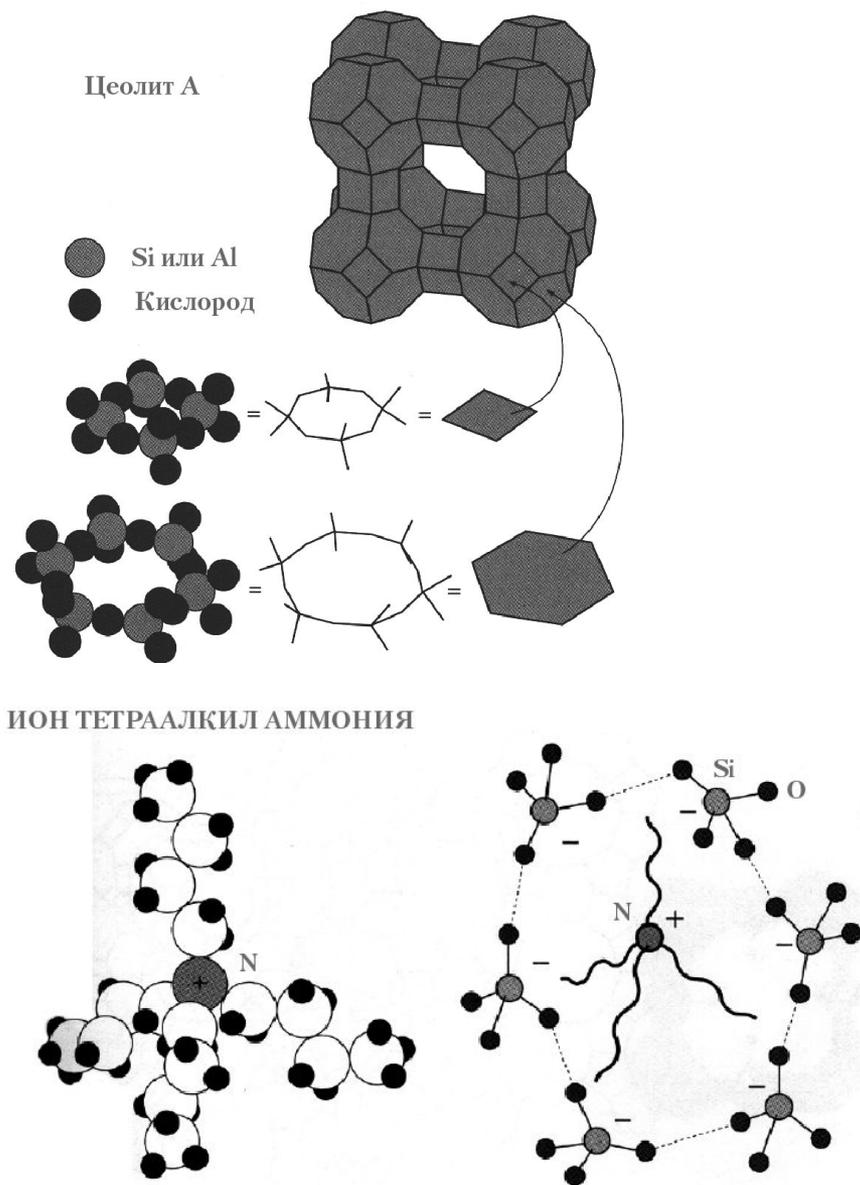


ЛЕКЦИЯ 15.

СИНТЕЗ УПОРЯДОЧЕННЫХ
МЕЗОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ (УММ) С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТРИЦ
ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

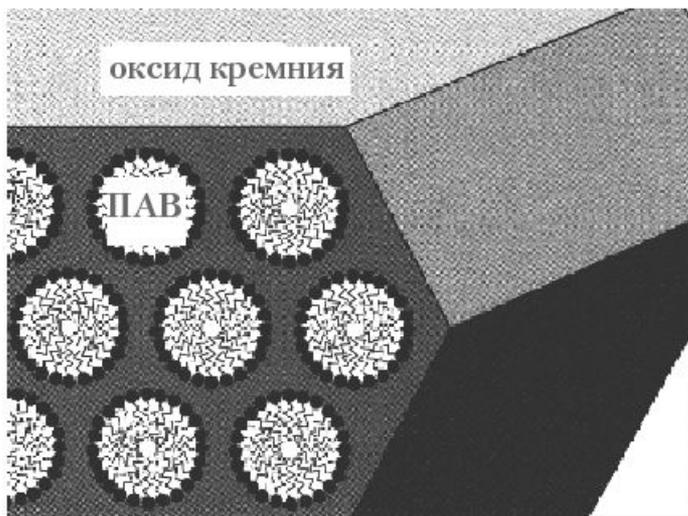
ТЕМПЛАТ-СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА С УЧАСТИЕМ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛ АММОНИЯ



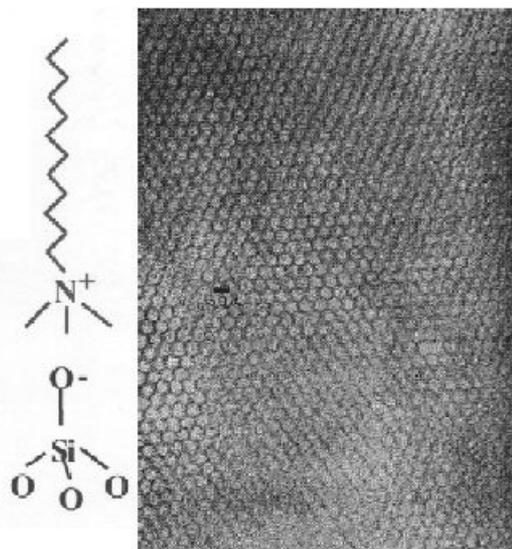
Цеолиты являются наиболее часто применяемыми так называемым “молекулярными ситами” - микропористыми материалами, которые могут разделять молекулы по размерам. Как правило, ранее их получали в гидротермальных условиях с участием в качестве реагентов растворимых силикатов и алюминатов. В 1960 г., G. Kerr (Mobil Oil Co.) получил новый тип цеолита, введя в реакцию смесь ионы тетраалкил аммония. Данные ионы при определенной концентрации задавали пористую структуру цеолита. Пояснение этого эффекта показано на рисунке.

Первый УММ был получен в результате реакции в смеси $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$ и $SiO_2(OH^-)$ при темпер. $150^\circ C$ в течение 48 часов. Порядковый номер этого материала в рабочем журнале был **MCM-41**. Далее все материалы этого типа получили данное название.

$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$ является ПАВ, которое образует мицеллы

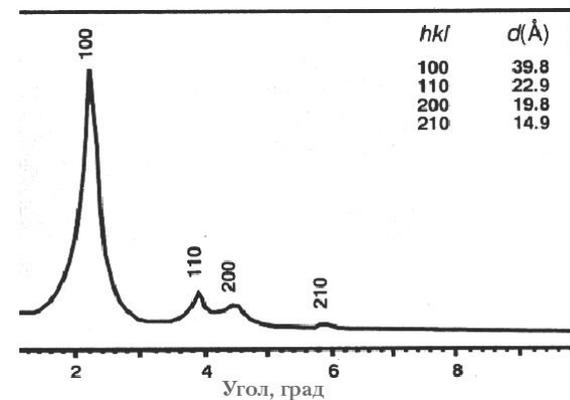


Результат исследования методом ПЭМ

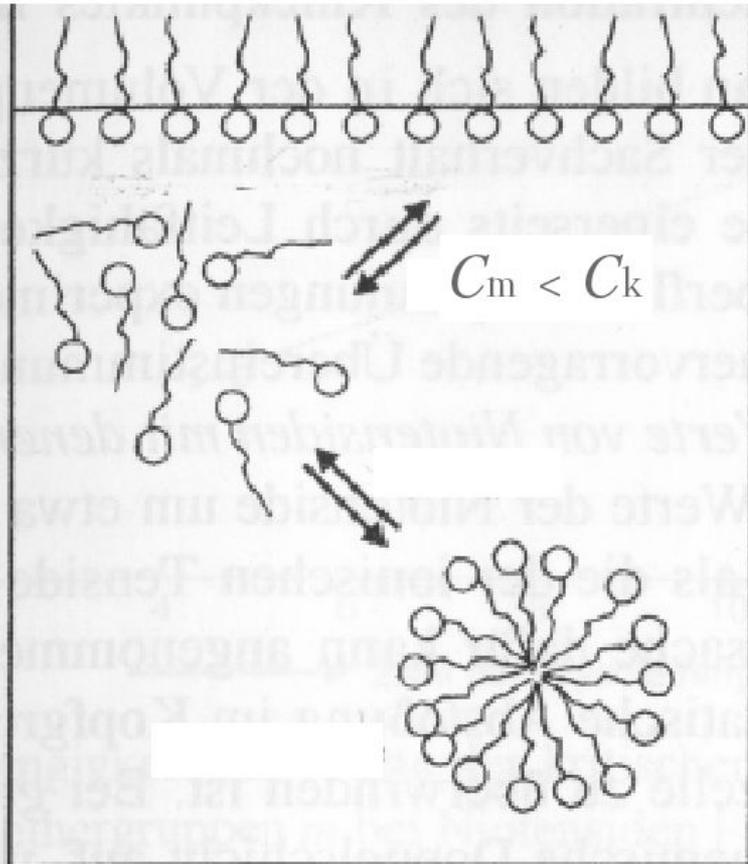


Kresge et al., *Nature* **359** (1992) p. 710.

Данное соединение является кристаллом и имеет пики на дифракц. картине

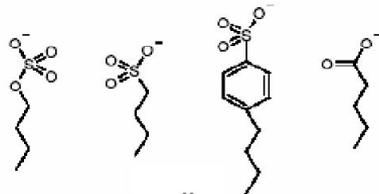


Мицеллы в растворе образуются, если концентрация ПАВ превышает критическое значение (C_k).

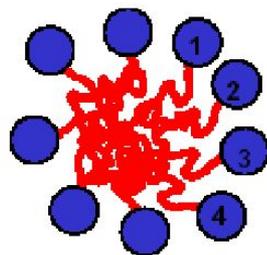
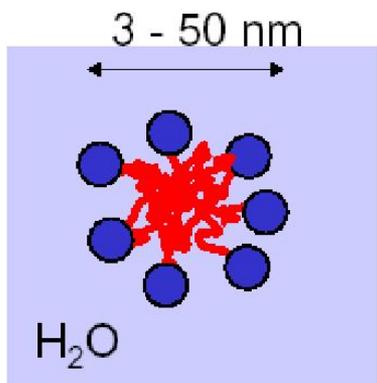


При меньших конц. ПАВ существует в растворе или на границе раздела вода-воздух в виде отдельных молекул

$$\Delta G_{\text{mic}} = \mu^{\circ}_{\text{mic}} - \mu^{\circ}_{\text{sol}} = RT \ln (C_k)$$



Размер мицеллы



Число молекул в мицелле ионного ПАВ равно 10-170, нейтрального - 30-10000.

C_k для ионных ПАВ равна $10^{-3} - 10^{-2}$ М,
для нейтральных - $10^{-4} - 10^{-3}$ М

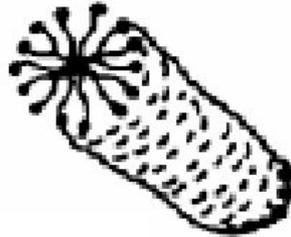
РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ МИЦЕЛЛ В РАСТВОРАХ



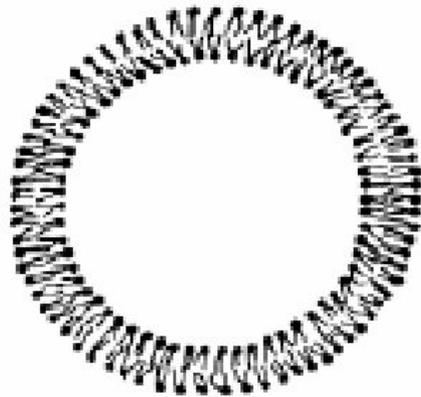
сфера



эллипсоид



цилиндр



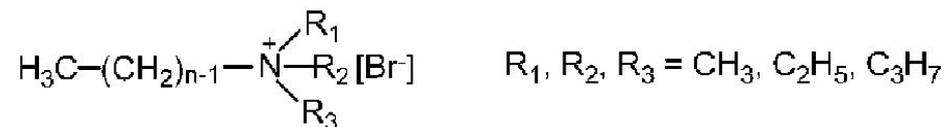
везикула



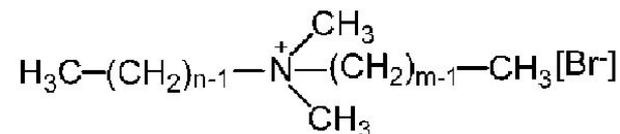
плоскость

При синтезе МСМ-41 мицеллы в растворе имели форму цилиндров.

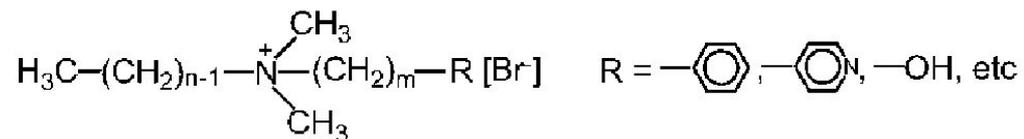
ПРИМЕРЫ ПАВ В КАТИОННОЙ ФОРМЕ



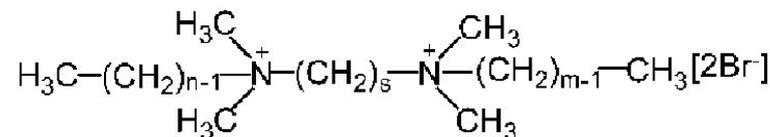
$$n = 8 - 22$$



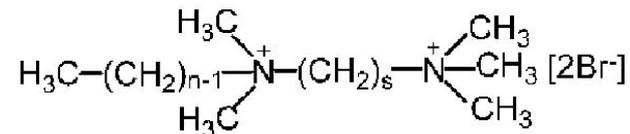
$$n = 8 - 22; m = 2 - 22$$



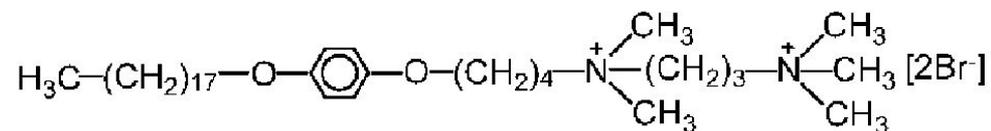
$$n = 8 - 22; m = 0 - 3$$



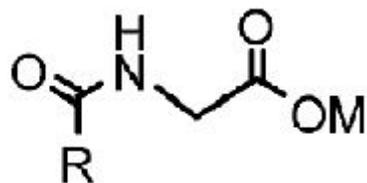
$$n = 8 - 22; s = 2 - 6; m = 1 - 22$$



$$n = 8 - 22; s = 2 - 6$$



ПРИМЕРЫ ПАВ В АНИОННОЙ ФОРМЕ



$C_n\text{GlyA}$ ($M = \text{H}$ $R = C_n\text{H}_{2n+1}$)

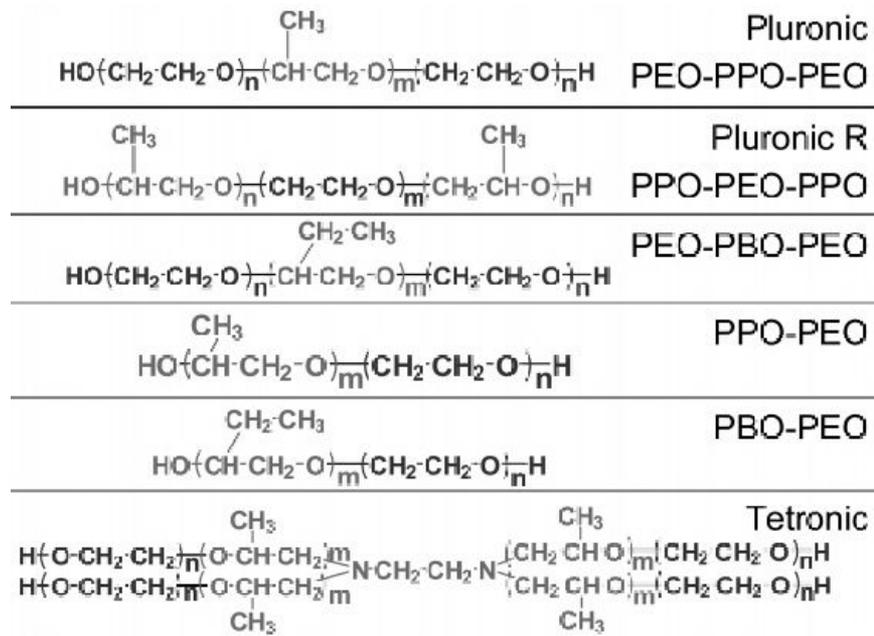
$C_n\text{GlyS}$ ($M = \text{Na}$ $R = C_n\text{H}_{2n+1}$)

$C_n\text{H}_{2n+1}\text{AM}$

$A = \text{COO}, \text{OSO}_3, \text{SO}_3, \text{OPO}_3$

$M = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$ $n = 8 - 18$

ПРИМЕРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ПАВ



ДВЕ СТРАТЕГИИ ПРИ СИНТЕЗЕ УММ

Вариант **A** - в раствор одновременно вводят ПАВ и неорганическое вещество,

Вариант **B** - на первом этапе вводят ПАВ, которое образует жидкий кристалл, а затем неорг. вещество

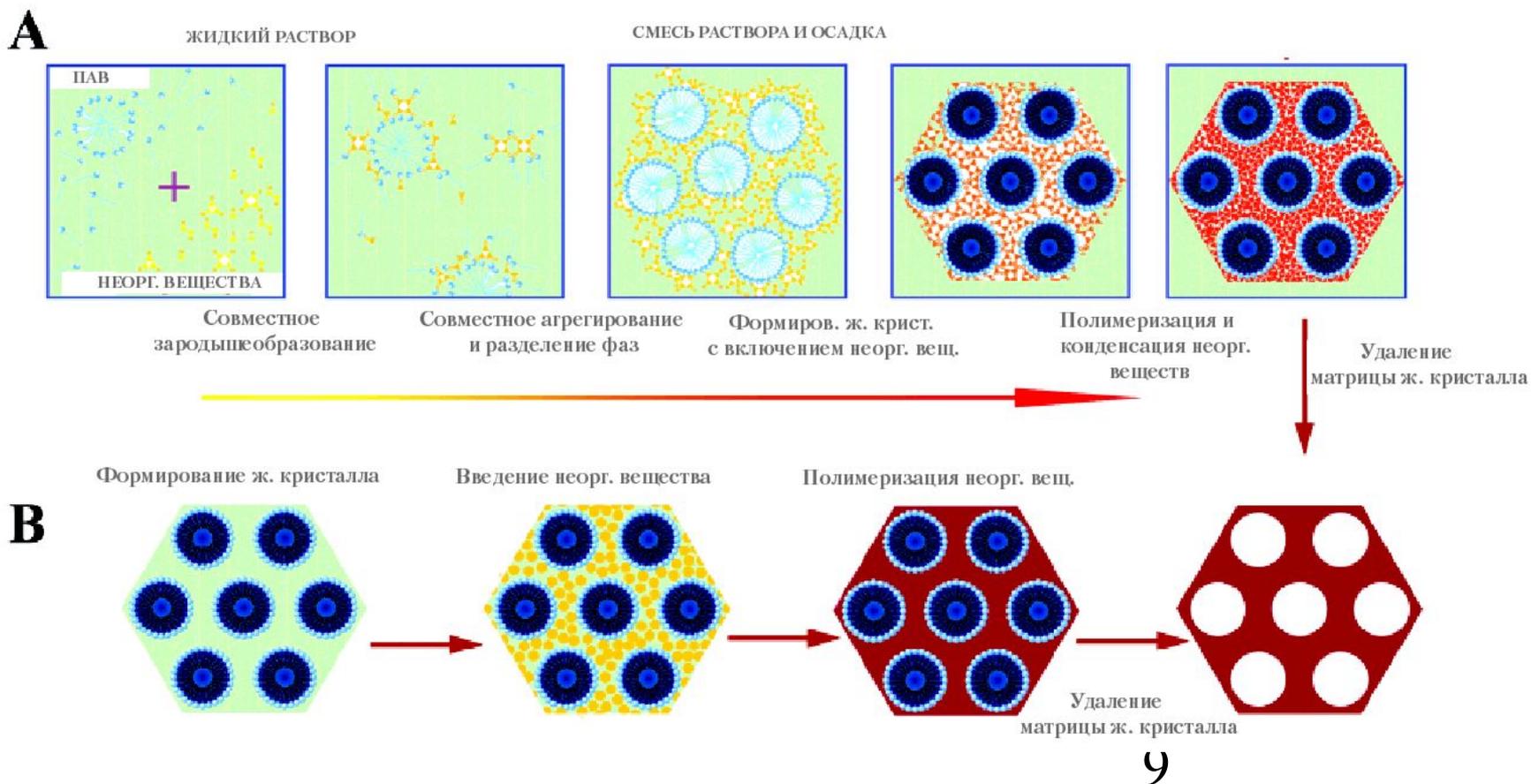
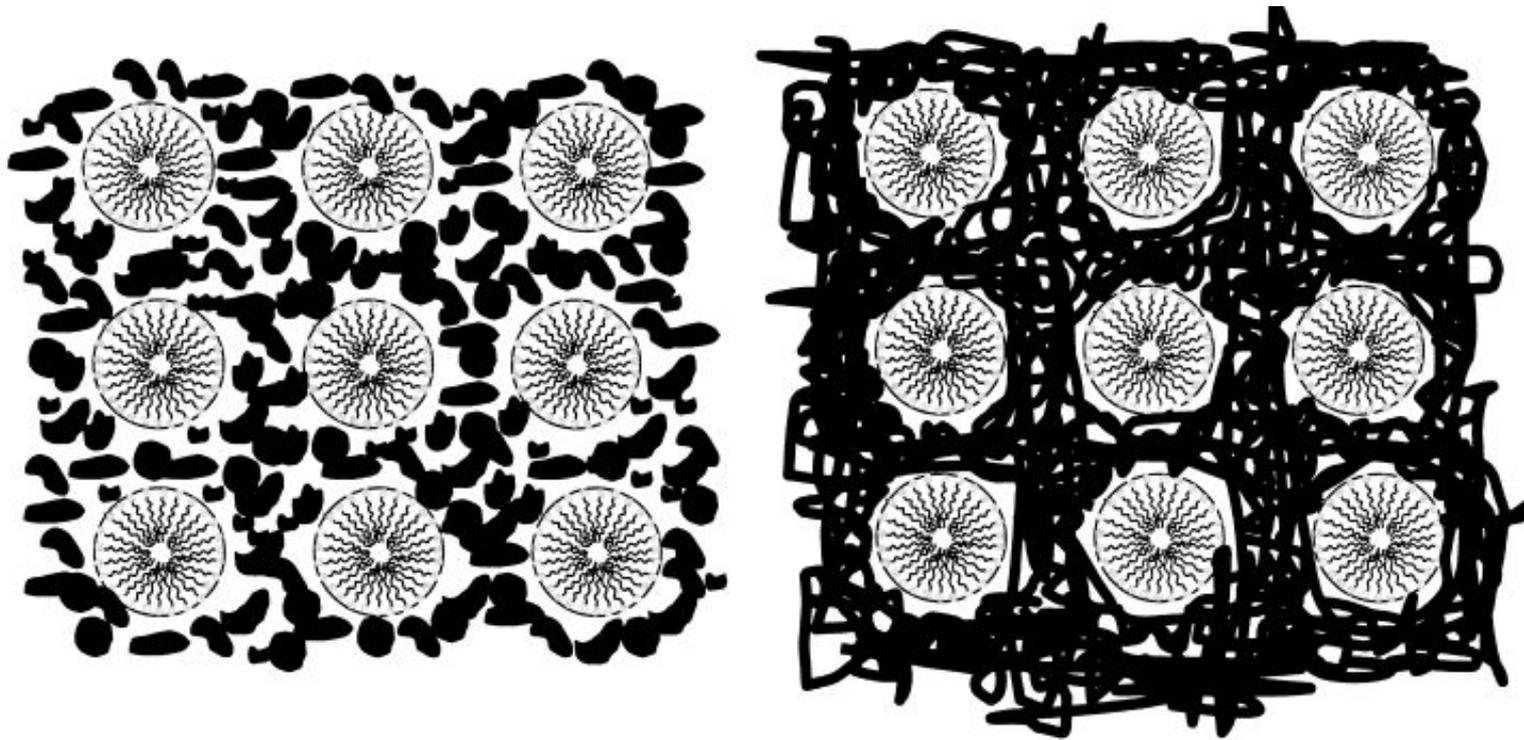


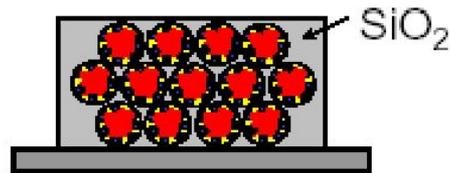
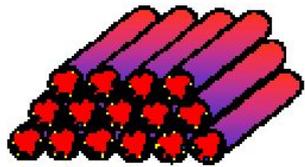
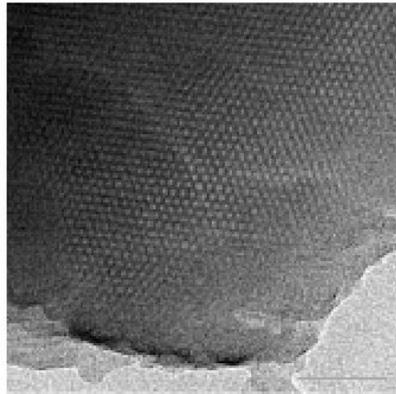
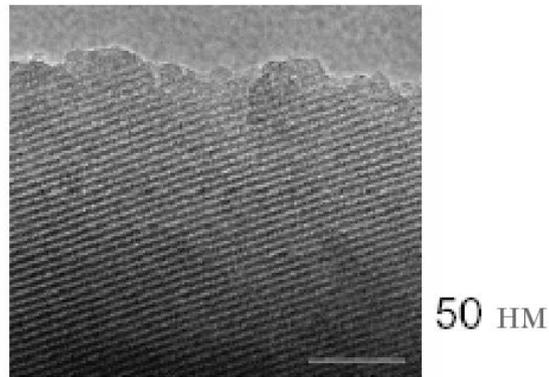
СХЕМА СИНТЕЗА УММ С УЧАСТИЕМ МИЦЕЛЛ, ИМЕЮЩИХ ФОРМУ ЦИЛИНДРА



Полимеризация неорганического вещества происходит на внешней поверхности цилиндрических мицелл, и это приводит к образованию УММ с цилиндрическими порами

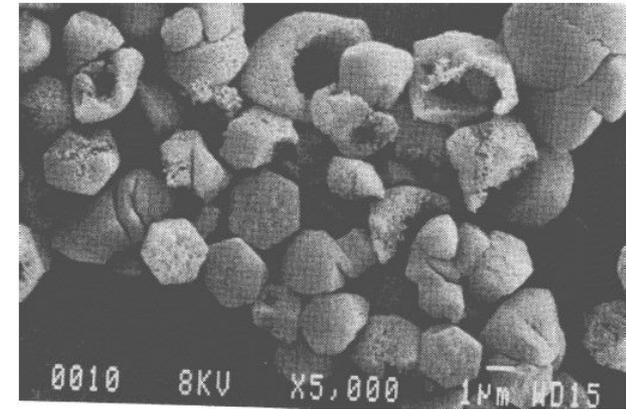
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МСМ-41 МЕТОДАМИ ПЭМ И СЭМ

ПЭМ изображение



Стенки пор имеют толщину
примерно 1 нм

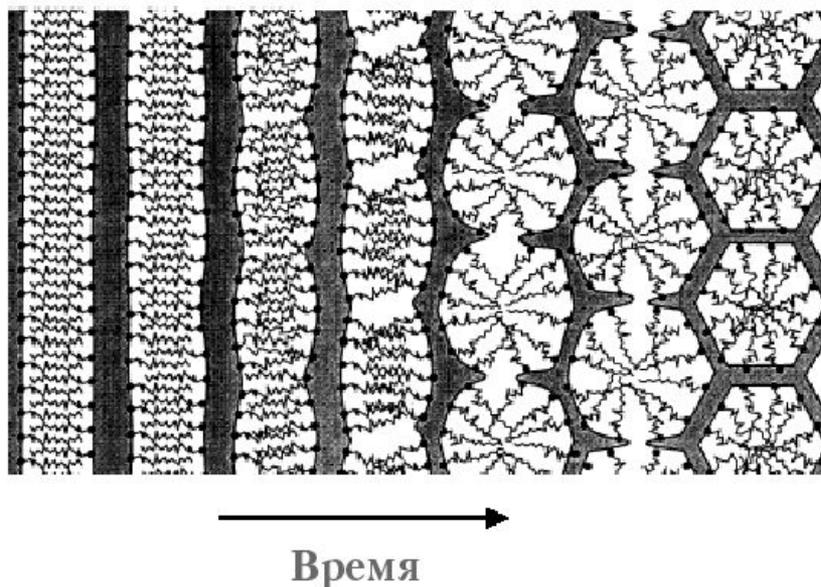
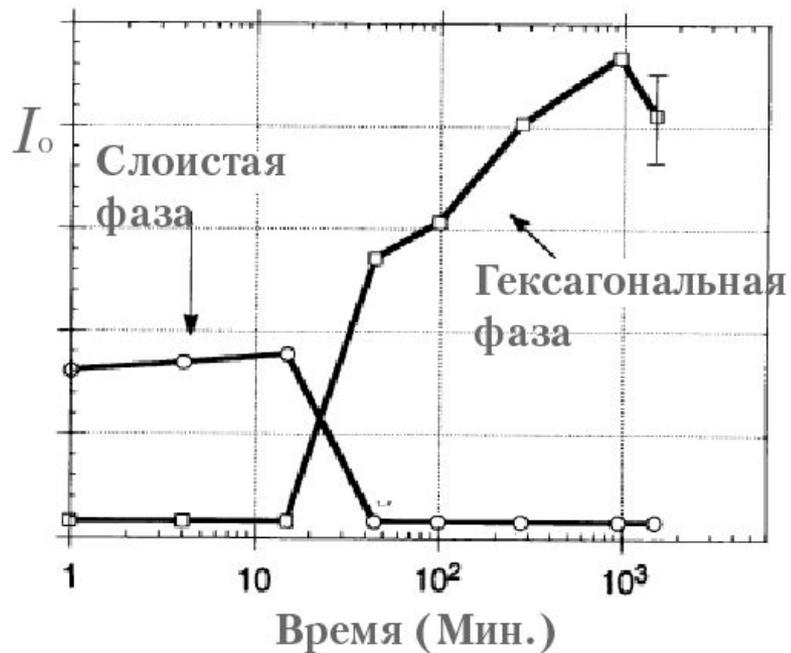
СЭМ изображение



Размер частиц
МСМ-41 материала
равен 1-2 мкм

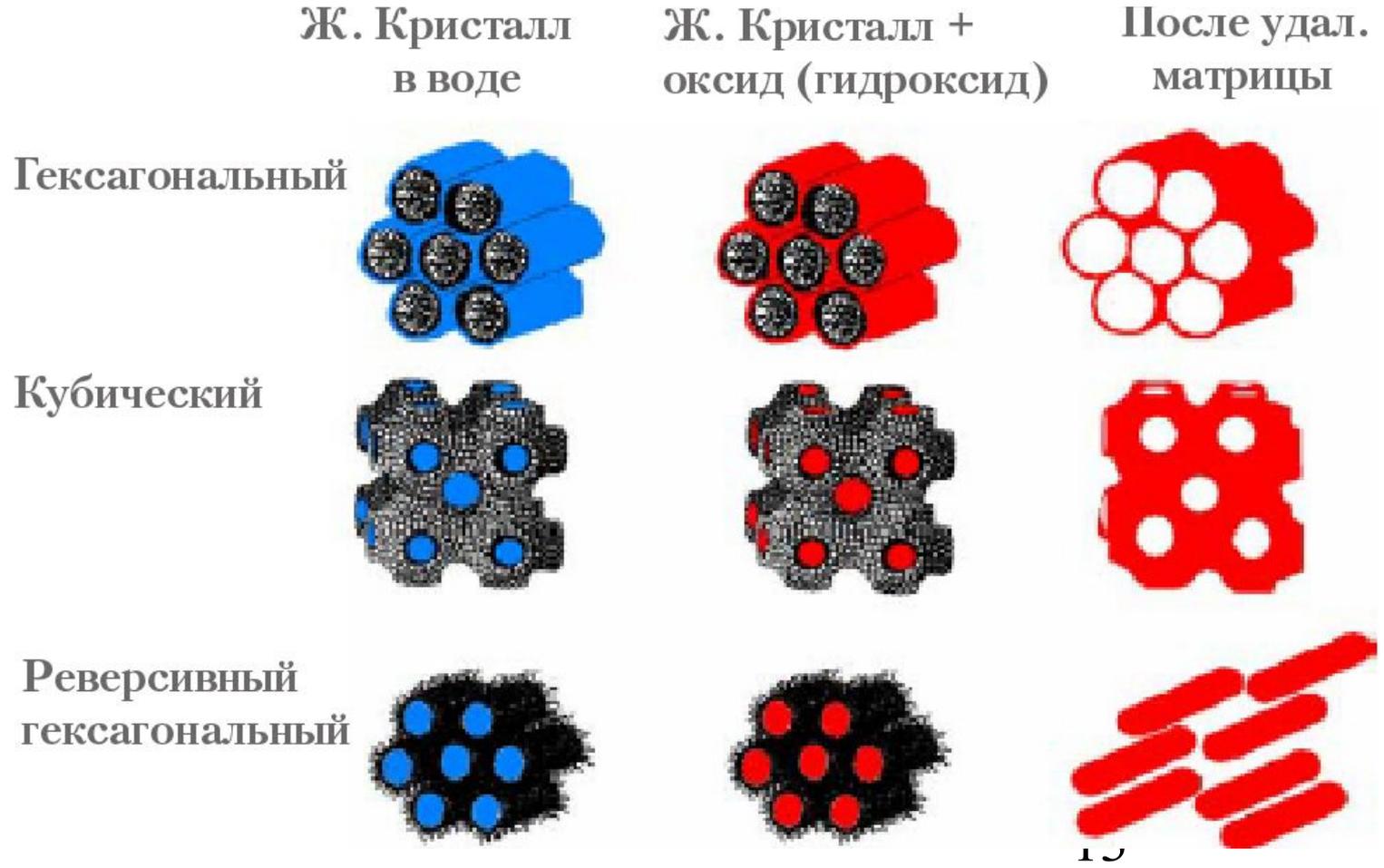
Если ПАВ образует с кремниевой кислотой слоистую структуру, то последняя будет трансформироваться в гексагональную “сотовую” структуру

Результат исслед. методом рентгеновской дифракции



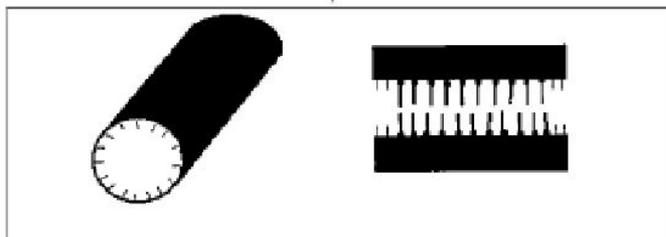
G.D. Stucky, B.F. Chmelka et al., *Science* **261** (1993) p 1299.

РИСУНОК, ПОЯСНЯЮЩИЙ ОБРАЗОВАНИЕ УММ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ, ЗАВИСЯЩЕЙ ОТ МОРФОЛОГИИ ИСХОДНЫХ Ж. КРИСТАЛЛОВ

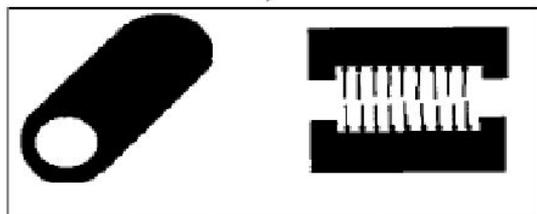




Частичное удаление ПАВ промывкой



Обработка р-ром ТЭС



Полное удаление ПАВ

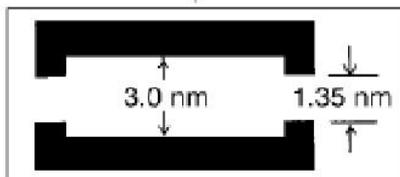


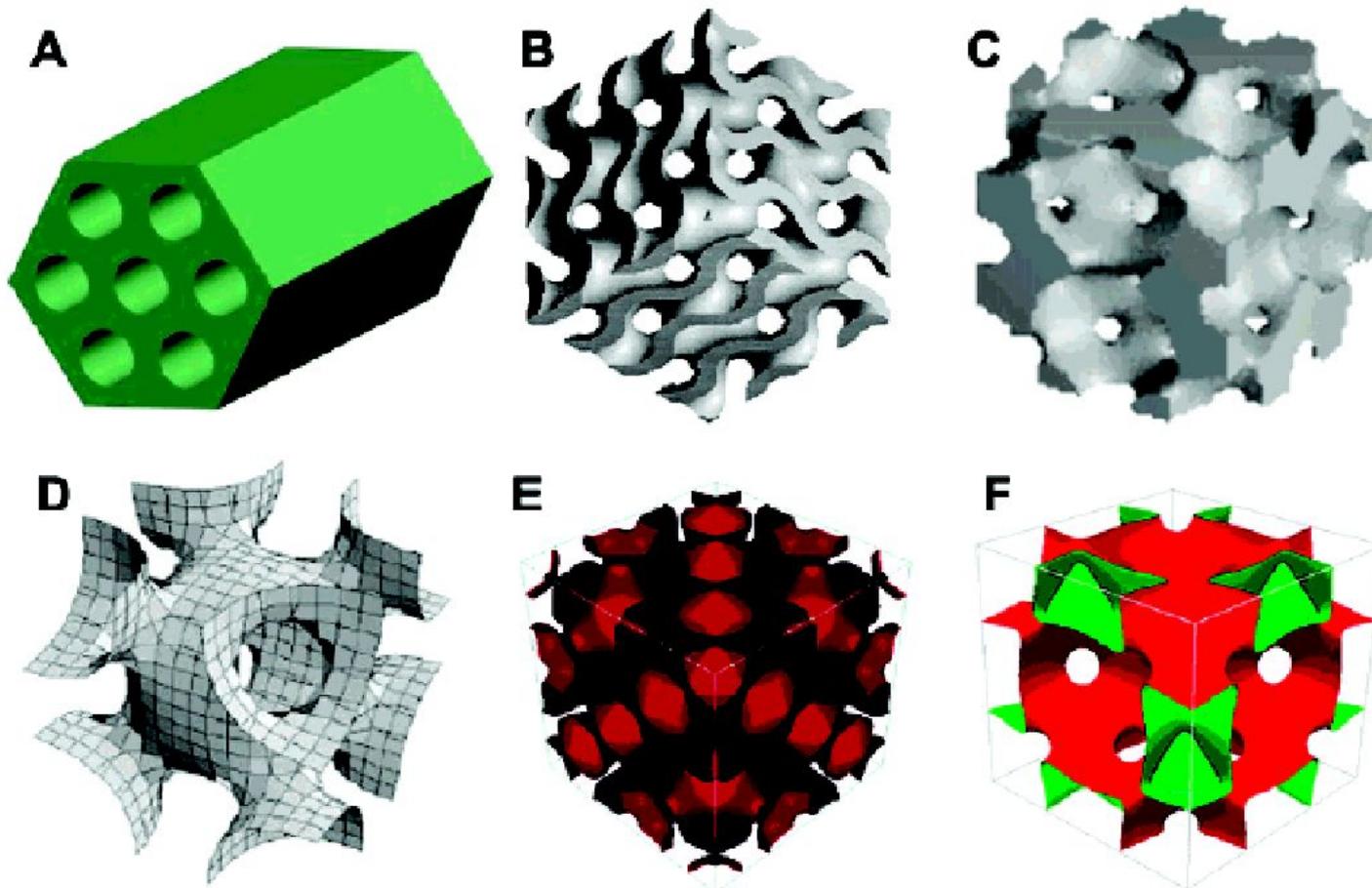
СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ МСМ-41 МАТЕРИАЛА С ПОРАМИ, ИМЕЮЩИМИ БОЛЕЕ УЗКИЙ ВХОДНОЙ И ВЫХОДНОЙ ДИАМЕТРЫ

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА УММ С УЧАСТИЕМ МАТРИЦ ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, КОТОРЫЕ ВОЗМОЖНО ВАРЬИРОВАТЬ

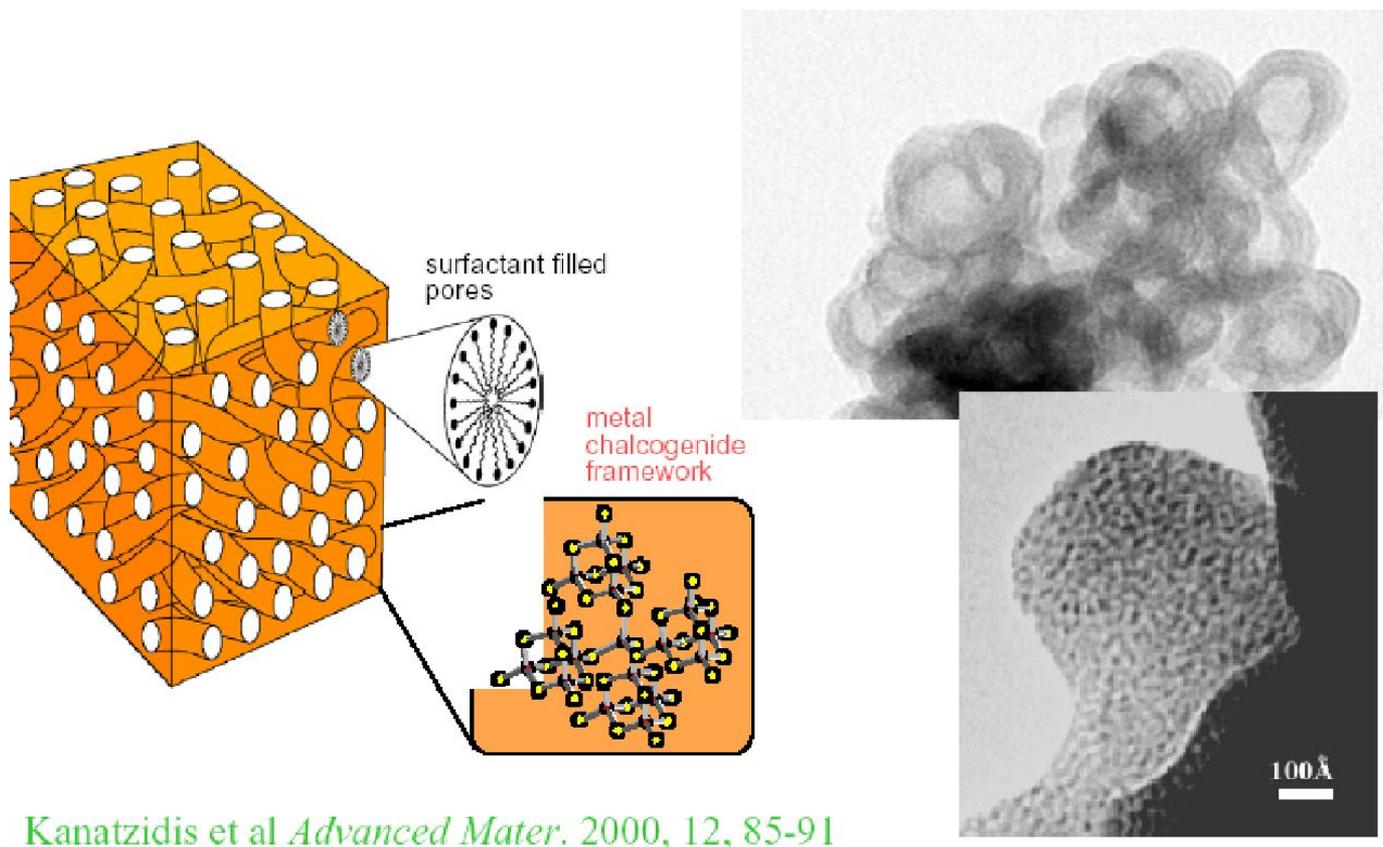
1. **Состав** неорганического вещества, например, использовать кроме соединений кремния его смеси с другими элементами, алюминием, титаном, цирконием и т.д.,
2. Использовать **смеси ПАВ** и получать жидкие кристаллы с новыми свойствами и новой морфологией,
3. **pH** раствора, при котором происходит полимеризация неорганического вещества. Это дает возможность изменять состав промежуточных соединений неорг. веществ,
4. **Температуру** процесса, изменяя тем самым его скорость.

Отмеченное многообразие условий синтеза дало возможность синтезировать широкий круг новых УММ.
Например, с условными обозначениями MCM-48, MCM-50, SBA-*n*
(*n* =1-16), AMS-*n*, FSU-*n* и др.

МОДЕЛИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР РАЗЛИЧНЫХ УММ С СИММЕТРИЕЙ (A) $p6mm$, (B) $Ia\bar{3}d$, (C) $Pm\bar{3}n$, (D) $Im\bar{3}m$, (E) $Fd\bar{3}m$, and (F) $Fm\bar{3}m$.

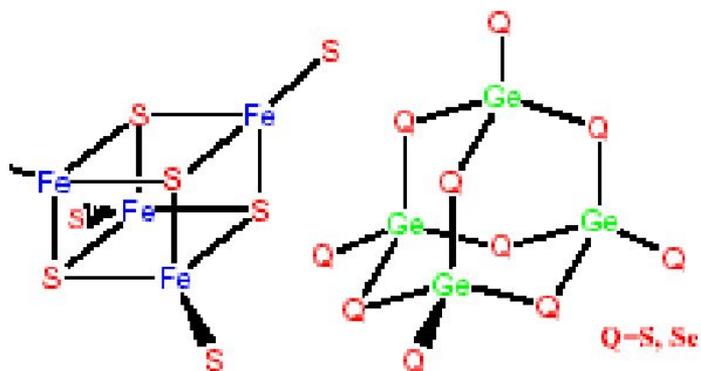


КРОМЕ ОКСИДОВ НАЙДЕНЫ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА УММ, СОСТОЯЩИХ ИЗ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ



Kanatzidis et al *Advanced Mater.* 2000, 12, 85-91

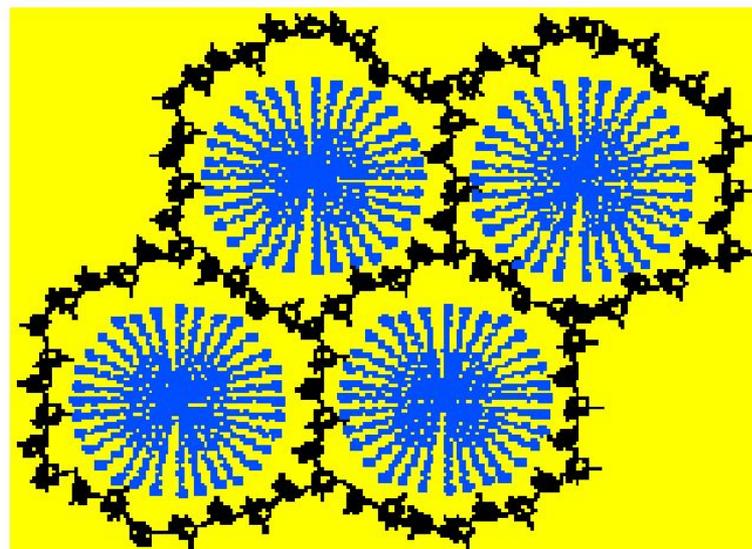
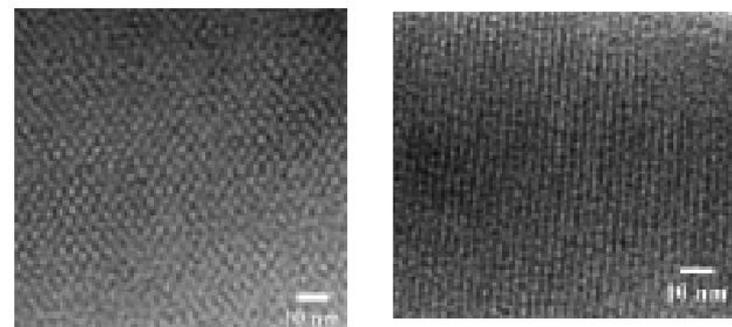
УММ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ХАЛЬКОГЕНИДА С
“ЧЕРВЕОБРАЗНЫМИ” ПОРАМИ РАЗМЕРОМ 3,5 НМ



(Fe_4S_4 ferredoxinoids)

Fe_4S_4 -MSU-1 and Fe_4S_4 -M SU-2

Angew Chemie 2000, 39, 4558



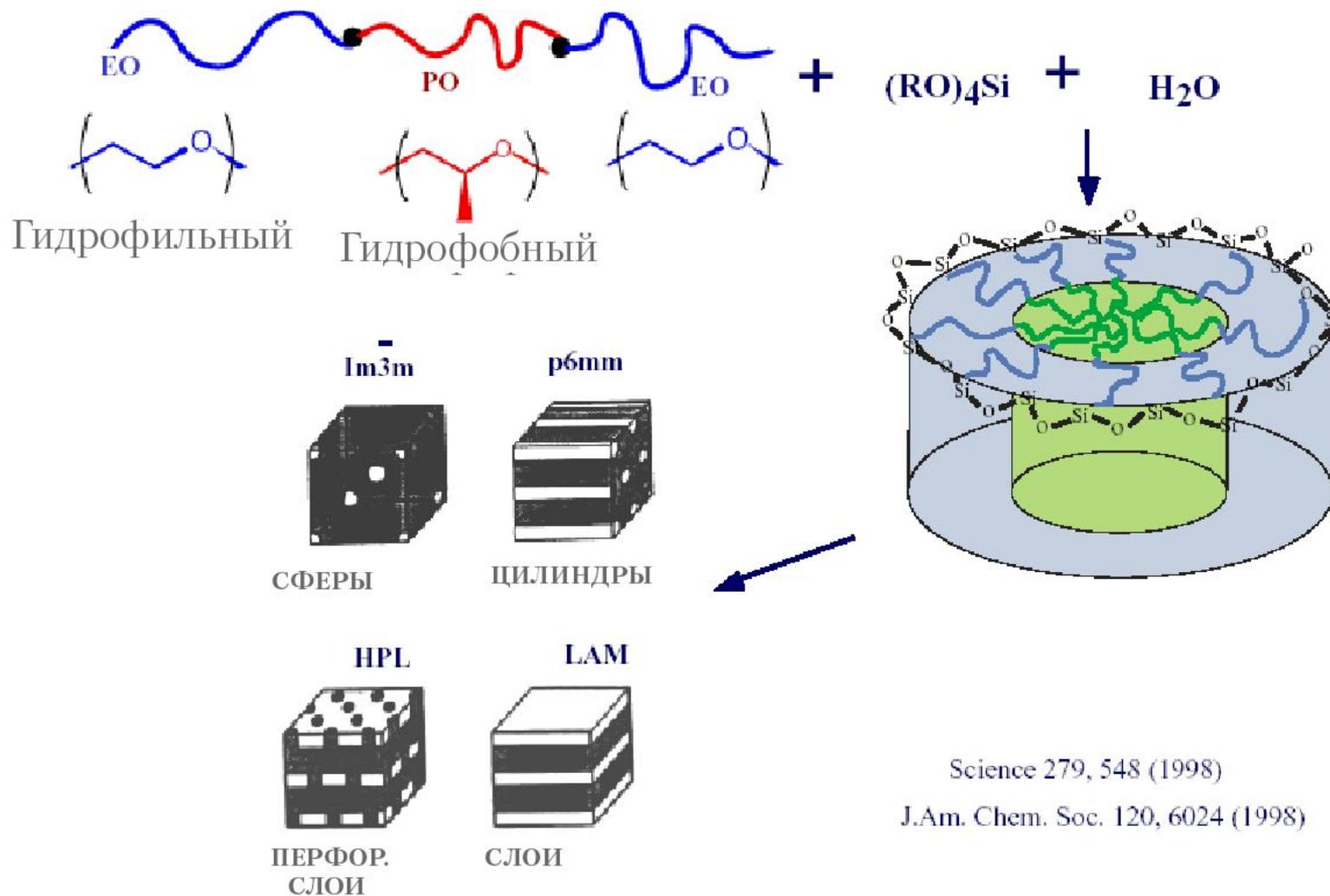
Образование УММ с участием ЖК в ионной форме происходит со сравнительно высокой скоростью в объеме раствора и это не позволяет синтезировать волокна и тонкие слои УММ поверхности подложек.

Для уменьшения скорости взаимодействия в качестве структуро- образующего вещества вместо ПАВ используют **блок-сополимеры**.

В этом случае, более слабое взаимодействие с участием только водородных связей и Ван-дер-Вальсовых сил дает возможность сравнительно легко удалить полимер из УММ промывкой растворителем. Кроме того, толщина стенки поры оксида может достигать 3-6 нм, а сам размер поры - 30 нм.

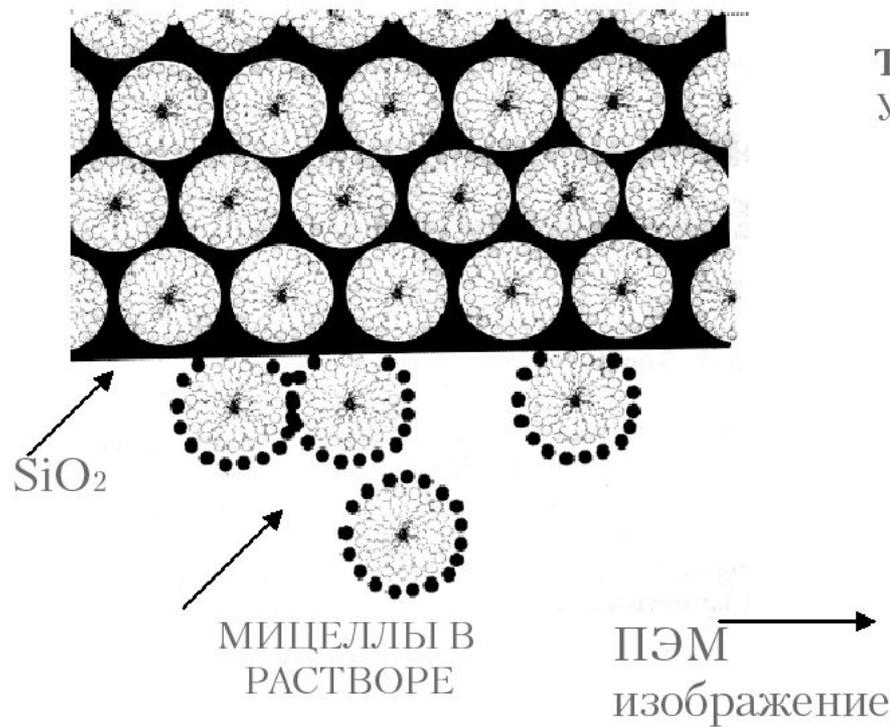
Важной особенностью является возможность изготовления сравнительно крупного изделия из УММ

СХЕМА ФОРМИРОВАНИЯ УММ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЛОК-СОПОЛИМЕРА

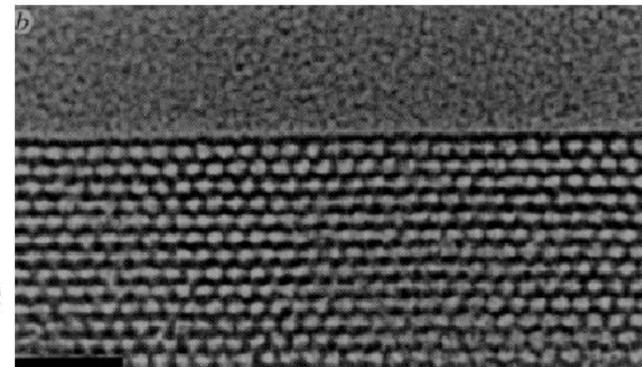
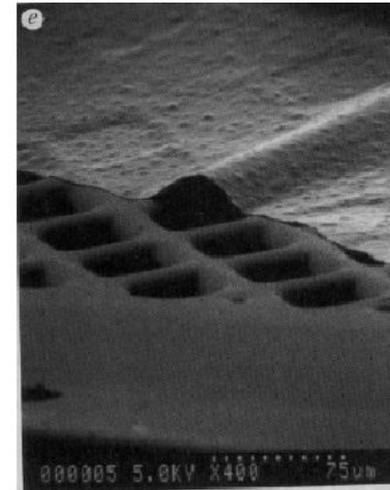


ПРИМЕР СИНТЕЗА СЛОЯ УММ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА-ВОЗДУХ

Полуцилиндры на границе с воздухом



Тонкая пленка УММ



Geoffrey Ozin et al., *Nature* **381** (1996) 589.

КАПСУЛИРОВАНИЕ В ПОРАХ УММ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение УММ открыло возможности для создания новых катализаторов, сорбентов, мембран, и т.д. Простейшей методикой синтеза таких УММ является методика пропитки солями металлов с последующим отжигом, после которого в мезопористой структуре образуются наночастицы оксидов металлов или, в результате последующего восстановления, сами металлы.

