

## MODERNÍ TRENDY SYNTÉZY NANOPORÉZNÍCH MATERIÁLŮ

ARNOŠT ZUKAL

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
arnost.zukal@jh-inst.cas.cz

Došlo 11.5.06, přijato 27.9.06.

Klíčová slova: nanoporézní materiály, kompozitní materiály, charakterizace, mezoporézní křemičitany, mezoporézní hlinítokřemičitany

### Obsah

1. Úvod
2. Nanoporézní křemičitany
3. Inkorporace hliníku
4. Kompozitní materiály
5. Závěr

### 1. Úvod

Nanoporézní materiály jsou definovány jako disperzní tuhé látky, které obsahují póry o velikosti 1 až 100 nm. Objem pórů zpravidla dosahuje hodnot 1,5 až 2,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, plocha jejich povrchu se blíží 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Pro mnoho nanoporézních materiálů je charakteristická dokonalá architektura porézního systému, který je vytvořen pravidelně uspořádanými póry téhož tvaru a téže velikosti.

Vysoká plocha povrchu pórů dodává nanoporézním materiálům řadu vlastností, které neporézní tuhé látky téhož chemického složení nemají. Vzhledem k tomu nanoporézní materiály nacházejí nejvíce přímých či potenciálních aplikací v adsorpčních a separačních procesech, katalýze a fotokatalýze, sensorice, mikroelektronice a v některých biotechnologiích. Pro všechny uvedené aplikace je podstatné, aby povrch pórů byl dobře dostupný pro molekuly z vnější kapalně či plynně fáze. Naproti tomu pro některé jiné aplikace – např. v izolační technice – je důležité, aby póry byly uzavřeny uvnitř tuhé fáze.

Standardní klasifikace porézních materiálů dle IUPAC, jež rozlišuje tři typy pórů<sup>1</sup>, není identická s definicí nanoporézních materiálů. Póry, které mají průměr menší než 2 nm, jsou označovány jako mikropóry. Průměr mezopórů je v intervalu 2 až 50 nm a makropóry mají průměr větší než 50 nm. Nanoporézní materiály tedy mohou obsahovat všechny tři typy pórů; tomuto označení se vymykají

jen některé vysloveně mikroporézní látky (např. zeolity) nebo naopak čistě makroporézní látky (např. některé anorganické izolační materiály).

V tabulce I jsou uvedeny základní charakteristiky nanoporézních materiálů, rozčleněných do šesti skupin podle chemického složení<sup>2</sup>. Je zřejmé, že snaha o zahrnutí všech skupin do tohoto příspěvku by vedla k povrchnosti a výrazně by snížila jeho informační hodnotu. Omezím se proto jen na křemičitany a hlinítokřemičitany, které náleží k nejvýznamnějším materiálům pro separační a katalytické procesy. Pomínu čistý oxid hlinitý (uspořádanou mezoporézní aluminu), neboť jeho problematika je zcela specifická<sup>3–5</sup> a bylo by zapotřebí ji popsat ve zvláštním sdělení. Příspěvek jsem zaměřil na křemičitany a hlinítokřemičitany s uspořádanou mezoporézní strukturou, připravené supramolekulárním templátováním. Jsou nazývány též organizované mezoporézní materiály nebo mezoporézní molekulová síta. V závěru se zmíním o materiálech kompozitních, které obsahují dva porézní systémy, mikroporézní a mezoporézní. V mikroporézním systému nastávají požadované adsorpční či katalytické děje; mezoporézní systém pak umožňuje rychlejší transport molekul z plynné či kapalně fáze k mikropórům<sup>6</sup>. I když kompozitní materiály se mohou částečně vymykat definici materiálů nanoporézních, jsou zde pro svou důležitost uvedeny.

Literatura týkající se materiálů uvedených strukturálních typů je velmi rozsáhlá. Téměř všechny důležité práce byly publikovány v časopisech *Chemical Communications*, *Journal of the American Chemical Society*, *Journal of Physical Chemistry B*, *Langmuir*, *Chemistry of Materials*, *Angewandte Chemie* a *Microporous and Mesoporous Materials*. Mnoho informací je shrnuto ve sbornících z konferencí věnovaných mezoporézním molekulovým sítům<sup>7</sup>. Vzhledem k tomu, že problematika syntézy mezoporézních tuhých látek byla již několikrát přehledně zpracována<sup>2,8–13</sup>, zmiňuji v tomto příspěvku principy supramolekulárního templátování jen velmi stručně. Poněkud podrobněji jsem se zaměřil na problematiku charakterizace nanoporézních materiálů, neboť je stejně významná jako jejich syntéza. V oblasti přípravy nanoporézních materiálů zdůrazňuji několik vybraných aspektů, o nichž se domnívám, že v příštích letech nabudou největší důležitosti. Do svého příspěvku jsem nezahrnul postsyntézní modifikace a funkcionalizace povrchu nanoporézních křemičitanů a hlinítokřemičitanů. Tato problematika vytváří rozsáhlou výzkumnou oblast a bylo by zapotřebí ji zpracovat ve zvláštním přehledném článku.

### 2. Nanoporézní křemičitany

Kryštof Kolumbus je všeobecně pokládán za objevitele Ameriky. Leif Erisson sice dosáhl tohoto kontinentu

Tabulka I  
Klasifikace nanoporézních materiálů

Vlastnost	Materiál					
	polymery	uhlík	skla	hlinito-křemičitany <sup>a</sup>	oxidy <sup>b</sup>	kovy
Velikost pórů	mezo-makro	mikro-mezo	mezo-makro	mikro-mezo	mikro-mezo	mezo-makro
Plocha povrchu	nízká	vysoká	nízká	vysoká	střední	nízká
Porozita <sup>c</sup>	> 0,6	0,3–0,6	0,3–0,6	0,3–0,7	0,3–0,6	0,1–0,7
Permeabilita	nízká-střední	nízká-střední	vysoká	nízká	nízká-střední	vysoká
Pevnost	střední	nízká	vysoká	nízká	nízká-střední	vysoká
Teplotní stabilita	nízká	vysoká	střední	střední-vysoká	střední-vysoká	vysoká
Chemická stabilita	nízká-střední	vysoká	vysoká	vysoká	velmi vysoká	vysoká
Cena	nízká	vysoká	vysoká	nízká-střední	střední	střední
Životnost	krátká	dlouhá	dlouhá	střední-dlouhá	dlouhá	dlouhá

<sup>a</sup> Včetně aluminu a oxidu křemičitého, <sup>b</sup> typickými představiteli jsou oxid titaničitý (anatas) a zirkoničitý, <sup>c</sup> poměr objemu pórů a vnějšího objemu porézní látky

o několik století dříve, avšak teprve po Kolumbovi se objev Ameriky stal milníkem ve světových dějinách. Podobně pracovníci americké společnosti Mobil jsou velmi často pokládáni za objevitele organizovaných mezoporézních křemičitanů a hlinitokřemičitanů; syntézu těchto nanoporézních materiálů patentovali v roce 1991 (cit.<sup>14</sup>) a publikovali v roce 1992 (cit.<sup>15</sup>). První syntéza křemičitanového materiálu s organizovanou mezoporézní strukturou byla však patentována již o dvacet let dříve, v roce 1971 (cit.<sup>16</sup>). Autoři patentu neprozkoumali všechny vlastnosti přípraveného materiálu a pouze konstatovali, že jejich materiál vyniká extrémně nízkou zdánlivou hustotou. Též japonští autoři, kteří syntetizovali templátovaný oxid křemičitý v roce 1990, si nebyli vědomi významu svého objevu<sup>17</sup> a svůj výsledek publikovali sice v angličtině, avšak jen v japonském časopise. Pracovníci společnosti Mobil vyvinuli nezávisle na zmíněném patentu i na japonských autorech jednoduchý a spolehlivý postup pro syntézu templátovaných mezoporézních křemičitanů a hlinitokřemičitanů. Na rozdíl od svých předchůdců připravené materiály podrobně prozkoumali a ukázali, že porézní struktura těchto materiálů má v mezoporézním měřítku tytéž vlastnosti, jaké mají mikroporézní molekulová síta (např. zeolity)<sup>18</sup>. Teprve v roce 1997 bylo zjištěno při reprodukci jednoho z postupů, popsáných v citovaném patentu z roku 1971, že takto syntetizovaný porézní křemičitan je shodný s mezoporézním molekulovým sítem MCM-41 syntetizovaným podle postupu společnosti Mobil<sup>19</sup>.

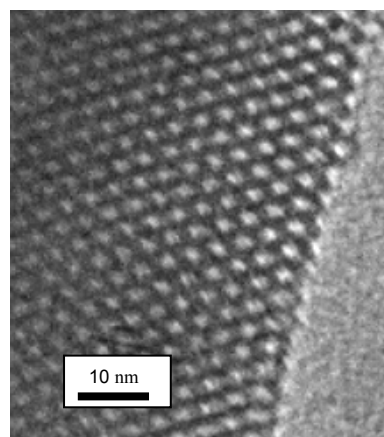
Hlinitokřemičitanová a křemičitanová mezoporézní molekulová síta, vyvinutá společností Mobil, představovala dlouholetý sen výzkumníků v oblasti katalýzy a adsorpce. Jejich objev zahájil neobyčejně intenzivní výzkum, který rychle vytvořil rozsáhlou oblast problematiky porézních materiálů<sup>20</sup>. Jak je zřejmé z historie tohoto objevu, velmi významnou roli hraje studium vlastností těchto ma-

teriálů. Vzhledem k tomu první část této kapitoly věnuje charakterizaci mezoporézních molekulových sít. Další části budou náležet novým trendům syntéz založených na supramolekulovém templátování.

## 2.1. Charakterizace

Úplnou charakterizaci mezoporézních molekulových sít není možno provést pouze pomocí jedné experimentální techniky. Jestliže chceme získat komplexní pohled na porézní strukturu a tvar a velikosti částic, je nezbytné použití transmissní a rastrovací elektronové mikroskopie, fyzikální adsorpce a rentgenové difrakce.

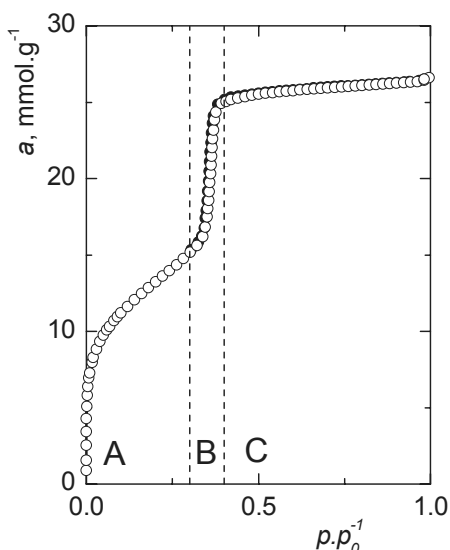
Na obr. 1 je uveden snímek porézního systému mezoporézního molekulového síta MCM-41. Tento systém je vytvořen rovnoběžnými kanály, které mají přibližně šesti-



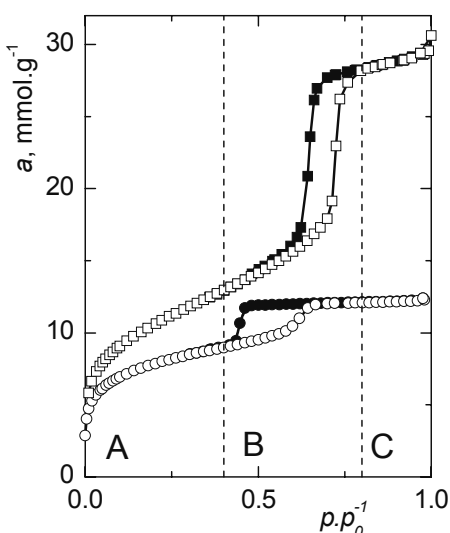
Obr. 1. Mezoporézní molekulové síto MCM-41; snímek z transmissního elektronového mikroskopu

úhelníkový průřez a jsou uspořádány do hexagonální voštinové struktury. Velikost kanálů činí 3,4 nm a tloušťka jejich stěn je 1,2 nm.

Mikroskopický snímek poskytuje přímý pohled na porézní strukturu, avšak ukazuje jen velmi malou její část. Základní parametry porézní struktury, které se vztahují k makroskopickému množství materiálu, získáme pomocí adsorpčních technik. Jako standardní adsorpční technika je



Obr. 2. Adsorpční izoterma dusíku na mezoporézním molekulovém síti MCM-41 při 77 K; plné body označují desorpci



Obr. 3. Adsorpční izotermy dusíku na mezoporézních molekulových sítích SBA-15 (□) a SBA-16 (○) při 77 K; plné body označují desorpci

všeobecně používáno měření adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku při 77 K (tj. při teplotě normálního bodu varu tohoto adsorbátu).

Adsorpční a desorpční izotermy dusíku při 77 K na typických mezoporézních molekulových sítích jsou uvedeny na obr. 2 a 3. Na těchto izotermách pozorujeme tři oblasti. V oblasti A, tj. za nízkých relativních tlaků  $p/p_0$  (kde  $p$  je rovnovážný tlak,  $p_0$  tlak nasycených par dusíku při teplotě měření) probíhá na celém povrchu monomolekulární a polymolekulární adsorpce (vyjádřená v milimolech adsorbovaného dusíku vztažených na 1 g adsorbentu). V oblasti B dusík kondenzuje v mezopórech a zcela zaplňuje jejich objem. Jelikož mezoporézní molekulová síť MCM-41 a SBA-15 mají válcovité póry konstantního průměru, nastává kondenzace dusíku v mezopórech téměř skokem a projevuje se strmým vzrůstem adsorbovaného množství. V oblasti C probíhá polymolekulární adsorpce na vnějším povrchu částic. Molekulové síto MCM-41 má průměr mezopórů 3,4 nm. Jelikož v pórech, jejichž průměr je menší než cca 3,6–3,8 nm, Kelvinovská kapilární kondenzace par dusíku nenastává, vyprazdňují se mezopóry molekulového síta MCM-41 při rovnovážném tlaku, který je shodný s tlakem, při němž probíhá jejich zaplňování. Tento děj je obvykle nazýván kapilární kondenzace bez hystereze. Zaplňování mezopórů molekulového síta SBA-15 o průměru 6,5 nm nastává v důsledku Kelvinovské kapilární kondenzace. Vzhledem k tomu, že meniskus kapalného dusíku má při zaplňování a vyprazdňování pórů různý poloměr křivosti, probíhají tyto děje při odlišných relativních tlacích, což způsobuje, že na izotermě pozorujeme hysterezní smyčku. Molekulové síto SBA-16 má kulovité póry o průměru 6 nm s okny o průměru 4 nm; tyto mezopóry se opět zaplňují mechanismem Kelvinovské kapilární kondenzace. Jelikož všechna okna mají též průměr, probíhá desorpce ve velmi úzkém intervalu relativních tlaků.

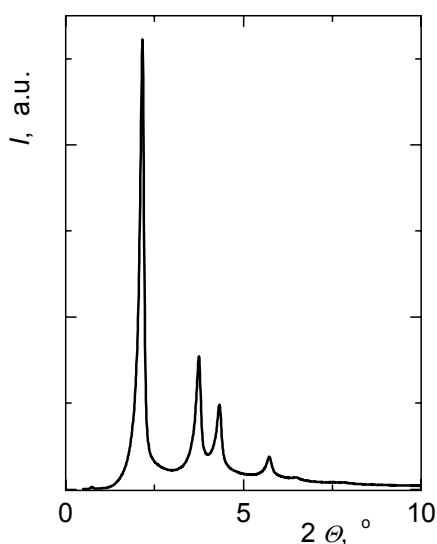
Kvalitativní popis adsorpčních dějů na mezoporézních látkách nám ukazuje, které strukturální parametry je možno z adsorpčních izoterm nalézt. K těmto parametrům zejména náleží celková plocha povrchu, objem, velikost a plocha povrchu mezopórů a plocha vnějšího povrchu částic. Pro kvantitativní analýzu adsorpčních izoterm na uspořádaných mezoporézních materiálech byla vyvinuta řada metod, založených na semiempirických či relativně přesných statisticko-termodynamických přístupech. Popis těchto metod nalezne čtenář v monografii<sup>21</sup> a v literatuře, jež je v ní citována.

Informace o tvaru mezopórů, získané z adsorpčních izoterm, nejsou zcela jednoznačné; další důležité informace, týkající se zejména vzájemného uspořádání mezopórů a tloušťky jejich stěn jen z adsorpčních izoterm získat nelze. Částice s uspořádanou mezoporézní strukturou obsahují pravidelně se střídající motiv stěna póru – objem póru. Z tohoto důvodu poskytují při měření rentgenové difrakce Braggovy reflexe i přesto, že vlastní stěny pórů jsou amorfni. Na difraktogramu mezoporézního molekulového síta MCM-41 (obr. 4) jsou patrné čtyři dobře rozlišitelné difrakční linie, které za předpokladu hexagonální

symetrie  $P6mm$  mohou být indexovány jako (100), (110), (200) a (210).

Jelikož vznik Braggových reflexí je způsoben pravidelným uspořádáním stěn pórů, tj. uspořádáním ve větších vzdálenostech ve srovnání s uspořádáním na atomové nebo molekulové úrovni, pozorujeme tyto reflexe v oblasti malých úhlů  $2\theta$ . U dobře uspořádaného porézního systému můžeme rozlišit nejméně 4–5 reflexí, které umožňují stanovit difrakční symetrii porézního systému. Nejčastěji se setkáváme s kubickou (např.  $Im\bar{3}m$ ,  $Pm\bar{3}m$ ), 2D nebo 3D hexagonální ( $P6mm$ ,  $P6_3/mmc$ ) či lamelární symetrií.

Kombinace vhodné adsorpční metody s rentgenovou diffrakcí umožňuje stanovit tloušťku stěn pórů jako rozdíl mezi mřížkovým parametrem vypočteným z difraktogramu a velikostí pórů zjištěnou z adsorpční izotermy.



Obr. 4. Rentgenový difraktogram mezoporézního molekulového síta MCM-41

## 2.2. Syntéza

Po uveřejnění objevu syntézy templátovaných mezoporézních křemičitanů a hlinitokřemičitanů společností Mobil bylo úsilí mnoha výzkumných pracovišť zaměřeno na studium mechanismů tvorby uspořádané anorganicko-organické mezofáze, tj. studium samoorganizace organické (tenzidových micel) a anorganické složky (nejčastěji křemičitanových aniontů). Nejvíce prací bylo provedeno s čistě křemičitanovými materiály, které se projevily jako nejtvrdější a umožnily největší variabilitu porézních struktur. Prvními dobře definovanými mezoporézními materiály se staly: hexagonální molekulové síto MCM-41 s voštinovou mezoporézní strukturou (obr. 1) a kubické molekulové síto MCM-48 s trojrozměrným mezoporézním systémem. Tato síta byla syntetizována za přítomnosti tetraalkylamoniových tenzidů (např. hexadecyltrimethylamoniových solí), jejichž micely byly templátem (šablonou), kolem níž se vytvářely stěny pórů. Parametry jejich porézní struktury závisí jednak na použitém tenzidu, jednak na syntézních podmínkách. Typické hodnoty, vypočtené z adsorpčních izoterm dusíku, jsou uvedeny v tabulce II.

Současně s výzkumem mechanismů supramolekulárního templátování probíhal vývoj nových mezoporézních materiálů. Jelikož syntézy publikované pracovníky společnosti Mobil byly založeny na aplikaci kvartérních amoniových tenzidů jako činidel určujících strukturu mezoporézních molekulových sít, byla největší pozornost ve vývoji nových syntéz věnována tenzidům tohoto typu. V roce 1996 publikoval Stucky se spolupracovníky rozsáhlou studii, v níž popsal použití celkem osmi kationických tenzidů v syntézách templátovaných křemičitanů provedených v různých reakčních podmínkách<sup>22</sup>. Tyto materiály jsou označeny jako SBA; neznámější z nich jsou SBA-1 a SBA-3. (Strukturální parametry jsou uvedeny v tabulce II.) Významný pokrok v oblasti syntéz představovaly receptury založené na použití neionických tenzidů jako činidel určujících architekturu porézní struktury. První použití neionického tenzidu publikovali Pinnavaia a spol. v roce 1995 (cit.<sup>23</sup>); připravené materiály označili MSU-X (X je pořadové číslo materiálu). V roce 1998 Stucky a spol.

Tabulka II

Typické strukturální parametry mezoporézních molekulových sít

Mezoporézní molekulové síto	Difrakční symetrie	Plocha povrchu [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Objem mezopórů [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Průměr mezopórů [nm]
MCM-41	hexagonální	900–1200	0,9–1,1	2,0–5,0
MCM-48	kubická	900–1100	0,9–1,1	2,5–3,5
SBA-1	kubická	1000–1100	0,6–0,7	3,0
SBA-3	hexagonální	1100–1300	0,7–0,9	3,0
SBA-15	hexagonální	700–900	0,9–1,2	6,0–10,0
SBA-16	kubická	600–950	0,4–1,0	3,0–8,0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Průměr vstupních oken kolísá v mezích 1,0–6,0 nm

publikovali další rozsáhlou studii<sup>24</sup>, v níž popsali řadu templátovaných křemičitanů, připravených s použitím 30 různých neionických tenzidů; i tyto materiály označili zkratkou SBA. Všechny použité tenzidy obsahovaly polyethylenoxidový řetězec ( $\text{EO}_n$ ) jako hydrofilní část, hydrofobní část tvořil buď polyisopropylenoxidový řetězec ( $\text{PO}_m$ ) nebo nejruznější uhlovodíkové řetězce. Z těchto tenzidů našly v syntézách největší uplatnění triblokové kopolymery typu  $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ , vyráběné společností BASF pod názvem Pluronic. Nejznámější mezoporézní křemičitan syntetizované s triblokovými kopolymery jsou SBA-15 a SBA-16. (Strukturní parametry jsou uvedeny v tabulce II.)

Jestliže srovnáme kationický tenzid bromid hexadecyltrimethylamonný  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  s neionickým tenzidem Pluronic P123  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{O}]_70(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ , pak vidíme, že molekula tohoto tenzidu má nejen jinou konstituci, ale je i podstatně větší. Rozmanitost použitých tenzidů způsobuje, že připravené materiály se liší typem difrakční symetrie i tvarem a velikostí mezopórů. Velikost micel – a tedy i velikost mezopórů – je především dána velikostí hydrofobního řetězce molekuly tenzidu; tvar micel pak určuje parametr uspořádání  $g$  (packing parameter), definovaný vzorcem

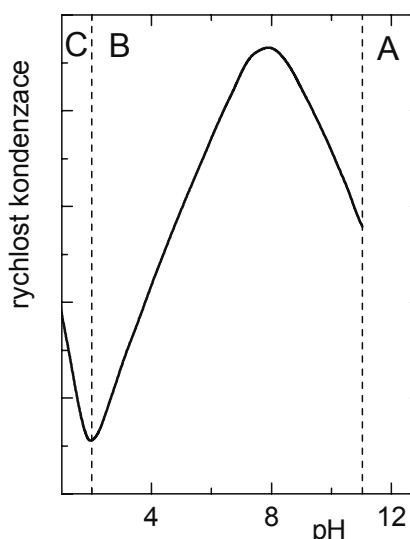
$$g = V/a_0 l \quad (1)$$

kde  $V$  a  $l$  jsou objem a délka hydrofobního řetězce,  $a_0$  efektivní plocha hydrofilní části molekuly tenzidu. Kulové micely vznikají, jestliže  $g < 1/3$ ; když  $1/3 < g < 1/2$ , jsou micely válcovité. Jestliže  $g > 1/2$ , molekuly tenzidu vytváří flexibilní či rovinné ( $g = 1$ ) dvojvrstvy.

Základní typy interakcí křemičitan/tenzid jsou shrnuty v tabulce III pomocí běžně používané symboliky. Každá reakční cesta je charakterizována nábojem tenzidu  $S$  a anorganické složky  $I$ ; schéma reakční cesty dále zahrnuje pomocné iontové složky, k nimž náleží  $\text{H}^+$  (proton) či vhodný anion  $\text{X}^-$  nebo kation  $\text{M}^+$ . Jak je zřejmé z obr. 5, pH reakční směsi určuje charakter interakce křemičitan/tenzid. V oblasti A ( $\text{pH} > 11$ ) dochází k rozpouštění oxidu křemičitého a mezofáze proto nevzniká. V oblasti B ( $11 > \text{pH} > 2$ ) probíhá tvorba mezofáze reakční cestou 1 z micel kationického tenzidu a z křemičitanových aniontů obsahujících disociované silanolové skupiny  $\text{Si-O}^-$ . Tento děj může výrazně ovlivňovat přítomnost solí. Jestliže je-

jich koncentraci (normalizovanou na 1) označíme  $x$ , pak realističtější schéma interakcí v mezofázi je  $(1-x)\text{S}^+\text{T}^- + x\text{M}^+\text{X}^-$ . V izoelektrickém bodě ( $\text{pH} 2$ , skupiny  $\text{Si-OH}$ ) je interakce tenzid/křemičitan zprostředkována vhodným aniontem  $\text{X}^-$  (cesta 2) nebo vodíkovou vazbou (cesta 3). V oblasti C ( $\text{pH} < 2$ ) jsou křemičitanové skupiny protonované a mají kladný náboj (skupiny  $\text{Si-OH}_2^+$ ). Interakce se tenzidem je proto zprostředkována aniontem  $\text{X}^-$  (reakční cesty 4 a 5).

V posledních letech, zejména pak po roce 2000, lze v literatuře pozorovat úsilí zaměřené na vývoj syntéz, které umožňují precizně řídit architekturu pórů. Tvar micel byl optimalizován použitím směsí tenzidů, které byly zvoleny tak, aby parametr  $g$  měl pro daný tvar micel optimální hodnotu<sup>25,26</sup>. Pomocí směsí neionických triblokových tenzidů Pluronic F127  $[(\text{EO})_{106}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{106}]$  a Pluronic P123  $[(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}]$  v kombinaci s vhodnou volbou reakčních podmínek Ryoo a spol. připravili řadu molekulových sít SBA-16 s póry ve tvaru kulových dutin o průměru 4,5–9 nm a okny o velikosti několik desetin až 6 nm



Obr. 5. Vliv pH na rychlost kondenzace křemičitanových iontů

Tabulka III  
Interakce křemičitan/tenzid

Reakční cesta	Typ interakce	Tenzid	Schematický vzorec <sup>a</sup>	Připravený materiál
1	$\text{S}^+\text{T}^-$	kationický	$\text{C}_n\text{-NR}_3^+$	MCM-41, MCM-48
2	$\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^0$	kationický	$\text{C}_n\text{-NR}_3^+$	SBA-1
3	$\text{S}^0\text{T}^0$	neionický	$\text{C}_n\text{-(EO)}_n$	MSU
4	$\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$	kationický	$\text{C}_n\text{-NR}_3^+$	SBA-1, SBA-3
5	$(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{T}^+)$	neionický	$(\text{EO})_m(\text{PO})_n(\text{EO})_m\text{C}_n\text{-(EO)}_m$	SBA-15, SBA-16

<sup>a</sup>  $\text{C}_n$  označuje nejdelší uhlovodíkový řetězec ( $n = 8$  až 22), R různé menší uhlovodíkové skupiny

(cit.<sup>27</sup>).

Velikost a tvar tenzidových micel i charakter interakce křemičitan/tenzid v mezofázi ovlivňují přídavky anorganických solí do reakční směsi<sup>28</sup>. Tímto způsobem lze modifikovat jak mezoporézní systém, tak i vznik a velikost částic. Např. přídavek NaCl do reakční směsi pro syntézu MCM-41 způsobil vznik koloidních částic tohoto mezoporézního molekulového síta<sup>29</sup>. Naopak přídavek KCl umožnil provést syntézu SBA-15 při teplotě blízké teplotě okolí<sup>30</sup>.

Pro aplikační účely je zpravidla výhodné, jestliže částice porézní látky mají definovaný tvar a stálou velikost. Kulovité částice pak vynikají tím, že nejsnadněji vytvářejí uspořádané struktury. Unger<sup>31</sup> a Stucky<sup>32</sup> se spolupracovníky modifikovali klasický Stöberův postup<sup>33</sup> pro syntézu monodisperzních kuliček SiO<sub>2</sub> mikrometrové velikosti založený na řízené hydrolyze emulze tetraalkylorthokřemičitanu. Disperzní prostředí pro tuto emulzi tvoří voda s přídavkem vhodného alkoholu; jako katalyzátor je přidán NH<sub>3</sub> nebo NaOH. Při přípravě mezoporézních křemičitanů je v disperzním prostředí rozpuštěn též tenzid, jehož micely vytvářejí mezoporézní strukturu vznikajících částic. Mou a spol.<sup>34</sup> provedli syntézu kulovitých částic analogickým postupem; na rozdíl od předchozích receptur byla hydrolyza tetraalkylorthosilikátu katalyzována kyselé. Pokud pečlivě zvolili a dodržovali podmínky syntézy, tj. složení, pH a teplotu a způsob míchání reakční směsi, připravili mezoporézní koule o průměru až 1,5 μm, které nevykazovaly žádné makroskopické defekty. V nedávné době byla popsána podobná syntéza mezoporézního molekulového síta SBA-16 s kulovitými částicemi mikrometrové i milimetrové velikosti<sup>35</sup>. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie bylo prokázáno, že tyto částice vznikají aglomerací koloidních částic a následným zaplňováním mezičásticových prostorů amorfni silikou.

Pro některé aplikace – zejména pro využití v optických zařízeních – mohou být významná mezoporézní křemičitanová vlákna mikrometrového průměru a milimetrové délky. Tato vlákna byla syntetizována na rozhraní dvou kapalných nemísících se fází; nevodná fáze obsahovala tetraalkylorthosilikát, vodná fáze tenzid. První syntéza byla publikována v roce 1997 (cit.<sup>36</sup>), podrobnější práce byla uveřejněna v roce 2001 (cit.<sup>37</sup>). Takto připravená vlákna se vyznačují pozoruhodnou porézní strukturou, neboť hexagonálně uspořádané póry jsou těsně stočeny kolem osy vlákna. Mezoporézní molekulové síto MCM-41 s vláknitými částicemi bylo též syntetizováno tzv. homogenním srážením<sup>38</sup>. V této metodě se mezofáze vytváří v alkalickém prostředí; snížení pH reakční směsi, nutné pro kondenzaci křemičitanových iontů (obr. 5), je dosahováno hydrolyzou esteru kyseliny octové. Na rozdíl od vláken připravených ve dvoufázovém systému má tento materiál mezopóry orientovány paralelně s osou vláken.

V literatuře byla popsána též příprava tenkých mezoporézních filmů, které by mohly nalézt uplatnění zejména v optice, mikroelektronice či senzorce. Jednoduchou, avšak velmi efektivní metodu pro syntézu precizně uspořádaných tenkých mezoporézních filmů rozpracoval Brinker<sup>39</sup>.

Syntetické zeolity, které jsou mikroporézními mole-

kulovými síty, téměř vždy vytvářejí krystaly, jejichž plochy odpovídají příslušné krystalografické symetrii<sup>40</sup>. Naproti tomu částice mezoporézních molekulových sít vzhledem krystalů obvykle nemají. Pravidelné částice s dobře vyvinutými plochami byly připraveny jen v případě mezoporézních molekulových sít s krychlovou symetrií, a to pouze za speciálně optimalizovaných podmínek. Jelikož tyto částice mají krystalický vzhled, jsou v literatuře běžně nazývány krystaly – i když na rozdíl od skutečných krystalů nejsou uspořádány na atomární úrovni. První „krystaly“ mezoporézního síta MCM-48 připravili Ryoo a spol.<sup>41</sup>; později Mokaya a Xia syntetizovali pravidelné částice tohoto materiálu o velikosti 0,5–2 μm ohraničené dvanácti rovinami<sup>42</sup>. Přípravu dokonalých „krystalů“ mezoporézních molekulových sít SBA-1 a SBA-16 publikoval v nedávné době Mou a spol.<sup>43,44</sup>. Dobře definovaný tvar těchto částic je důsledkem velmi pomalého růstu, který probíhal při pH 2 až 3, tj. v oblasti, v níž je rychlost kondenzace křemičitanových iontů velmi nízká (obr. 5).

Syntéza pravidelně ohraničených částic mezoporézních molekulových sít s krychlovou symetrií je zřejmým důsledkem templátování porézního systému kulovými nebo krátkými rozvětvenými micelami. U hexagonálních molekulových sít MCM-41 a SBA-15 jsou mezopóry templátovány micelami, které mají tvar dlouhých ohebných tyčinek. Proto lze očekávat, že v důsledku fluktuací jsou micely náhodně přetrhávány; tyto defekty pak znemožňují vznik částic s krystalickým vzhledem, tj. ohraničených pravidelně uspořádanými plochami.

### 3. Inkorporace hliníku

Úsilí o zavedení hliníku do neutrálního křemičitanového skeletu mezoporézních molekulových sít bylo zpočátku motivováno snahou získat kyselý katalyzátor pro krakování velkých molekul, které nelze krakovat pomocí standardních katalyzátorů na bázi zeolitu Y. Hlinitokřemičitanová mezoporézní molekulová síta, jež by vykazovala dostatečnou stabilitu a kyselost nutnou pro krakovací proces, však dosud syntetizována nebyla; naproti tomu se tato síta osvědčila v řadě katalytických přeměn velkých molekul, jež nevyžadují vysoce kyselá aktivní místa<sup>45</sup>.

Ačkoliv první syntéza hlinitokřemičitanového molekulového síta MCM-41 byla publikována již v roce 1992 (cit.<sup>15,18</sup>), nelze přímou syntézu templátovaných mezoporézních hlinitokřemičitanů považovat za zcela vyřešený problém. Hlinitokřemičitanové materiály typu MCM-41 nebo SBA-15 obecně nedosahují úrovně uspořádání čistě silikátových materiálů. Přímá hydrotermální syntéza hlinitokřemičitanových materiálů je nejčastěji prováděna za přítomnosti kationtů alkalických kovů, které jsou odstraňovány z kalcinovaných forem iontovou výměnou za kationty amonné; amonné kationty jsou pak odstraněny další kalcinací. Tento postup však nejen poškozuje porézní strukturu, ale způsobuje i ztrátu tetraedricky koordinovaných atomů hliníku, tj. úbytek kyselých hydroxylových skupin. Syntéza hlinitokřemičitanového mezoporézního

síta může být provedena též v kyselém prostředí bez přítomnosti kationtů alkalicích kovů. Příkladem je příprava molekulového síta SBA-15 za použití tetraethylorthokřemičitanu jako zdroje křemíku<sup>46</sup>. K zabudování atomů hliníku do stěn pórů však dochází jen při snížení kyselosti reakční směsi, což má za následek zhoršení kvality mezoporézní struktury.

Další možností inkorporace hliníku je impregnace křemičitanových materiálů vhodnou sloučeninou tohoto prvku. Nejčastěji je používán isopropoxid nebo chloridhydroxid hlinitý<sup>47</sup>. Tento postup sice vede ke zvýšení kyselosti molekulových sít, avšak je doprovázen poškozením jejich mezoporézní struktury.

#### 4. Kompozitní materiály

Z předchozí části je zřejmé, že mezoporézní molekulová síta nevykazují dostatečnou teplotní stabilitu, zvláště po zabudování kationtů hliníku do křemičitanového skeletu, a jejich kyselost je nedostatečná pro nasazení v kysele katalyzovaných reakcích. Z těchto důvodů je věnována velká pozornost přípravě kompozitních molekulových sít (tzv. hierarchických struktur), které využívají jako stavební jednotky nanočástice krystalických zeolitů pro tvorbu mezoporézních materiálů. Výsledkem tohoto postupu jsou materiály obsahující mikroporézní i mezoporézní strukturu a přítomnost zeolitických částic zvyšuje jejich termickou stabilitu a kyselost.

Byly popsány dva základní postupy přípravy těchto kompozitních materiálů. Podle prvního postupu jsou předem připravená mezoporézní molekulová síta rekrystalizována za podmínek klasické hydrotermální syntézy zeolitů<sup>48</sup>. Druhý postup je dvoukrokový: v prvním kroku jsou připraveny nanočástice zeolitu o velikosti pod 50 nm, které jsou v druhém kroku přetvořeny do mezoporézních molekulových sít<sup>49</sup>. Z dosud popsaných syntéz vyplývá, že druhá cesta je mnohem nadějnější, neboť rekrystalizace již připraveného mezoporézního molekulového síta vede v bazických podmínkách k jeho částečnému rozpadu. Naopak použití nanočástic zeolitů (ZSM-5, zeolit Y, zeolit L, Beta) jako stavebních jednotek pro přípravu mezoporézního molekulového síta umožnilo připravit katalyzátory o podstatně vyšší tepelné stabilitě a kyselosti. Tyto katalyzátory vykazují vyšší aktivitu v kysele katalyzovaných reakcích než původní mezoporézní molekulová síta a mnohdy i než samotné zeolity<sup>50</sup>.

#### 5. Závěr

Templátovaná křemičitanová a hlinitokřemičitanová mezoporézní molekulová síta náleží k nanoporézním materiálům s vysokým aplikačním potenciálem. V důsledku pravidelné vnitřní architektury těchto materiálů je jejich jakákoliv vlastnost vlastností celého porézního systému či celého vnitřního povrchu pórů. Tato skutečnost umožňuje řadu vědeckých aplikací mezoporézních molekulových sít.

Typickým příkladem je oblast fyzikální adsorpce plynů, jež je široce využívána pro charakterizaci tuhých látek. Mezoporézní molekulová síta, studovaná jako modelové adsorbenty, umožnila kalibraci metod pro stanovení texturních parametrů tuhých látek a výrazně přispěla k rozvoji teorie adsorpce. Podobně tomu je i v oblasti heterogenní katalýzy, kde aktivita katalyzátorů na bázi mezoporézních molekulových sít může být snáze korelována s charakterem aktivních center.

Úspěšná příprava kompozitních materiálů, které obsahují uspořádané mikroporézní a mezoporézní systémy, zahájila intenzivní výzkum zaměřený na optimalizaci jejich katalytických vlastností. Zvládnutí řízené syntézy těchto hierarchických struktur náleží v současné době k neaktuálnějším problémům v oblasti porézních materiálů.

Technologické aplikace mezoporézních molekulových sít či materiálů připravených na jejich bázi dosud nebyly oznámeny. Lze je očekávat, a to nejen ve vysoce kvalifikovaných separačních procesech či v kvalifikované heterogenní katalýze, ale i v řadě jiných oborů, jejichž výčet přesahuje rámec tohoto článku.

*Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GA ČR 203/05/0197. Autor děkuje Prof. Jiřímu Čejkovi (Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, AV ČR) za kritické pročtení rukopisu.*

#### LITERATURA

1. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K.: *Pure Appl. Chem.* 66, 1739 (1994).
2. Lu G. Q., Zhao X. S., v knize: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (Lu G. Q., Zhao X. S., ed.), str. 4, 317, Imperial College Press, World Scientific Publishing Co., Singapore 2004.
3. Čejka J., Žilková N., Rathouský J., Zukal A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5076 (2001).
4. Čejka J., Kooyman P. J., Veselá L., Rathouský J., Zukal A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4823 (2002).
5. Čejka J., Žilková N., Rathouský J., Zukal A., Jagiello J.: *Langmuir* 20, 7532 (2004).
6. Čejka J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 157, 111 (2005).
7. a) *Mesoporous Molecular Sieves 1998* (Bonnevot L., Bèland F., Danumah C., Giasson S., Kaliaguine S., ed.), Baltimore, USA, 1998, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, Elsevier, Amsterdam 1998.  
b) *Nanoporous Materials II* (Sayari A., Jaroniec M., Pinnavaia T. J., ed.), Banff, Kanada, 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129, Elsevier, Amsterdam 2000.  
c) *2nd International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves* (Bonnevot L., Giasson S., Kaliaguine S., Stöcker M., ed.), Quebec City, Kanada, 2000, *Microporous Mesoporous Mater.*, Volumes 44–45 (2001).  
d) *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century* (Galarnau A., Di Renzo F., Fajula

- F., Vedrine J., ed.), Montpellier, France, 2001, Stud. Surf. Sci. Catal. 135, Elsevier, Amsterdam 2001.
- e) *Nanoporous Materials III* (Sayari A., Jaroniec M., ed.), Ottawa, Kanada, 2002, Stud. Surf. Sci. Catal. 141, Elsevier, Amsterdam 2002.
- f) *Nanotechnology in Mesoporous Materials* (Park S.-E., Ryoo R., Ahn W.-S., Lee C. W., Chang J.-S., ed.), Jeju, Korea, 2002, Stud. Surf. Sci. Catal. 146, Elsevier, Amsterdam 2003.
- g) *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials* (van Steen E., Claeys M., Callanan L. H., ed.), Cape Town, Jižní Afrika, 2004, Stud. Surf. Sci. Catal. 154, Elsevier, Amsterdam 2004.
- h) *Nanoporous Materials IV* (Sayari A., Jaroniec M., ed.), Niagara Falls, Kanada, 2005, Stud. Surf. Sci. Catal. 156, Elsevier, Amsterdam 2005.
- i) *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects* (Čejka J., van Bekkum H., ed.), Stud. Surf. Sci. Catal. 157, Elsevier, Amsterdam 2005.
- j) *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications* (Čejka J., Žilková N., Nachtigall P., ed.), Stud. Surf. Sci. Catal. 158, Elsevier, Amsterdam 2005.
8. Rathouský J., Zukalová M., Zukal A.: Chem. Listy 91, 413 (1997).
  9. Ciesla U., Schüth F.: Microporous Mesoporous Mater. 27, 131 (1999).
  10. Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S.: Angew. Chem. Int. Ed. 38, 56 (1999).
  11. Schüth F., Schmidt W.: Adv. Eng. Mater. 4, 269 (2002).
  12. Leontidis E.: Current Opinion Colloid Interface Sci. 7, 81 (2002).
  13. Čejka J.: Appl. Catal., A 254, 327 (2003).
  14. Beck J. S., Chu C. T.-W., Johnson I. D., Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. W.: WO patent 91/11390 (1991).
  15. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: Nature 359, 710 (1992).
  16. Chiola V., Ritsko J. E., Vanderpool C. D.: US Patent 3 556 725 (1971).
  17. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C.: Bull. Chem. Soc. Japan 63, 988 (1990).
  18. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L.: J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992).
  19. Di Renzo F., Cambon H., Dutartre R.: Microporous Mater. 10, 283 (1997).
  20. Čejka J., Wichterlová B.: Catal. Rev. 44, 375 (2002).
  21. Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004.
  22. Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D.: Chem. Mater. 8, 1147 (1996).
  23. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J.: Science 269, 1242 (1995).
  24. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D.: J. Am. Chem. Soc. 120, 6024 (1998).
  25. Ryoo R., Joo S. H., Kim J. M.: J. Phys. Chem., B 103, 7435 (1999).
  26. Kim J. M., Sakamoto Y., Hwang Y. K., Kwon Y.-U., Terasaki O., Park S.-E., Stucky G. D.: J. Phys. Chem., B 106, 2552 (2002).
  27. Kim T.-W., Ryoo R., Kruk M., Gierszal K. P., Jaroniec M., Kamiya S., Terasaki O.: J. Phys. Chem., B 108, 11480 (2004).
  28. Leontidis E.: Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7, 81 (2002).
  29. Rathouský J., Zukalová M., Kooyman P. J., Zukal A.: Colloids Surf., A 241, 81 (2004).
  30. Yu C., Tian B., Fab J., Stucky G. D., Zhao D.: Chem. Commun. 2726 (2001).
  31. Grün M., Lauer I., Unger K. K.: Adv. Mater. 9, 254 (1997).
  32. Huo Q., Feng J., Schüth F., Stucky G. D.: Chem. Mater. 9, 14 (1997).
  33. Stöber W., Fink A., Bohn E.: J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).
  34. Kao C.-P., Lin H.-P., Mou C.-Y.: J. Phys. Chem. Solids 62, 1555 (2001).
  35. Stevens W. J. J., Mertens M., Mullens S., Thijs I., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E. F.: Microporous Mesoporous Mater. 93, 119 (2006).
  36. Huo Q., Zhao D., Feng J., Weston K., Buratto S. K., Stucky G. D., Schacht S., Schüth F.: Adv. Mater. 9, 974 (1997).
  37. Kleitz F., Marlow F., Stucky G. D., Schüth F.: Chem. Mater. 13, 3587 (2001).
  38. Schulz-Ekloff G., Rathouský J., Zukal A.: J. Inorg. Mater. 1, 97 (1999).
  39. Brinker C. J.: MRS Bulletin 29, 631 (2004).
  40. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
  41. Kim J. M., Kim S.K., Ryoo R.: Chem. Commun. 1998, 259.
  42. Xia Y., Mokaya R.: J. Mater. Chem. 13, 657 (2003).
  43. Chao M.-C., Wang D.-S., Lin H.-P., Mou C.-Y.: J. Mater. Chem. 13, 2853 (2003).
  44. Chen B.-C., Chao M.-C., Lin H.-P., Mou C.-Y.: Microporous Mesoporous Mater. 81, 241 (2005).
  45. Taguchi A., Schüth F.: Microporous Mesoporous Mater. 77, 1 (2005).
  46. Vinu A., Murugesan V., Böhlmann W., Hartmann M.: J. Phys. Chem., B 108, 11496 (2004).
  47. Mokaya R.: Chem. Commun. 2000, 1891.
  48. Verhoef M. J., Kooyman P. J., van der Wall J. C., Rigutto M. S., Peters J. A., van Bekkum H.: Chem. Mater. 13, 683 (2001).
  49. Prokešová P., Mintova S., Čejka J., Bein T.: Microporous Mesoporous Mater. 64, 165 (2003).
  50. Prokešová P., Žilková N., Mintova S., Bein T., Čejka J.: Appl. Catal., A 281, 85 (2005).



**A. Zukal** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, Prague 8*): **Recent Trends in the Synthesis of Nanoporous Materials**

This contribution reviews recent trends and potentials in the synthesis of advanced nanoporous materials. The discovery of these materials has accelerated the development of methods of their characterization. The first part of this review describes the characteristics of typical

organized mesoporous silicas. For the preparation of templated mesoporous silicas, many synthetic routes have been developed. Recent advances in this field are presented and structural and morphological properties of resulting materials are described in the second part. In the third part, the incorporation of aluminum into the pore walls is briefly summarized. The last part is devoted to the composite micro/mesoporous materials with the special emphasis on the composites involving nanozeolitic particles.

## APROCHEM 2007

**16. Konference • Chemické technologie • Ropa • Petrochemie • Polymery**

Udržitelný rozvoj průmyslu • Výzkum • Školství • Bezpečnost • Ochrana Prostředí

**16. – 18. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal**

## ODPADOVÉ FÓRUM 2007

**2. Symposium • Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství**

Nebezpečné, chemické, biodegradabilní a inertní odpady • Materiálové a termické využití • Recyklace •

Sanace zátěží • Systémové otázky • Odpadní vody • Odpadní plyny • Exhalace • Zápachy

**18. – 20. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal**

**Doprovodná technická výstava • Firemní prezentace • Možnosti inzercí**

Plná znění příspěvků na CD ROM i v tištěné formě • Pro obě dílčí akce jediná registrace

Připravuje: PCHE s ČSPCH, ČSCHL, ČSCH, VŠCHT Praha, SCHP ČR, CEMC a ÚCHP AV ČR

2. Cirkulář – Pozvánka, Program a Přihláška účasti tiskem a na webu. Zveme srdečně k účasti.

**Kontakty: PCHE-PetroChemEng, Ing. Jaromír Škarka, CSc., Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6**

**T/F: 220 518 698 • M: 607 671 866 • T/F: 233 336 138 (jen do 31. 5. 2007)**

[www.aprochem.cz](http://www.aprochem.cz) • [pche@csvts.cz](mailto:pche@csvts.cz)