

УДК 541.182

Т. Ф. КУЗНЕЦОВА,
С. И. ЕРЕМЕНКО**СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА
С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ
 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ
НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОМ ТЕМПЛАТЕ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Минск, Беларусь*

Осуществлен синтез мезопористого алюмосиликата с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном цетилпиридиниевом темплате. Образцы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ФТ ИК-спектроскопии. Показано изменение площади поверхности, объема и *DFT*-распределения мезопор в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа *MCM-48*, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%), равном 25 : 75.

Mesoporous aluminosilicates were synthesized using precipitation of hydroxides on the supramolecular cetylpyridinium template and characterized by methods of low-temperature N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT IR-spectroscopy. Change in surface area, volume and *DFT* mesopore size distribution in dependence on $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ratio has been shown. The formation of an aluminosilicate mesophase with the three-dimensional bicontinuous cubic pore system of the *MCM-48* type, uniform mesoporosity and textural characteristics inherent in well organized cellular structure has been revealed.

Ключевые слова: микро- и мезопористые алюмосиликаты; темплатный синтез; изотермы адсорбции-десорбции азота; распределение пор по размерам.

Keywords: micro- and mesoporous aluminosilicates; template synthesis; nitrogen adsorption-desorption isotherms; pore size distribution.

Цеолиты, или пористые алюмосиликаты, в которых заряд анионного каркаса сбалансирован катионами, расположенными внутри полостей и каналов, не заполняя их, успешно используют для решения проблем катализа и сепарации. Обнаруживающие достаточную стабильность и мономодальное распределение пор в области размеров 0,4–1,0 нм цеолиты востребованы в

мембранных и сенсорных технологиях, очистке и осушке газов и жидкостей, в хроматографии, адсорбции и т. д. [1–4]. Однако низкая технологичность и малая способность цеолитных или иных микропористых кристаллических материалов к переработке, проблемы с регенерацией и изменением свойств в процессе использования побуждают исследователей к изучению жидкофазных способов получения их объемных мезопористых аналогов. Создание вторичных мезопор в каркасной структуре цеолита, равно как и синтез однородно мезопористого материала, особенно важны для тех химических производств, где катализатор работает при низких температурах реакции или необходимы умеренные температуры регенерации [4]. Наличие мезопор увеличивает доступ больших молекул реагентов во внешние открытые поры цеолита, что эквивалентно увеличению его внешней поверхности. Системы, содержащие и микро-, и мезопоры, относят к многомерным нанопористым структурам [5].

Для синтеза цеолитов заданного структурного типа и однородно мезопористых кремнеземов обычно используют темплатные материалы, обуславливающие требуемое распределение пор по размерам. В качестве темплатных агентов выступают не только катионы щелочных металлов, но и большие ионы четвертичного аммония [6–10]. Благодаря темплатным синтезам с целью расширения номенклатуры алюмосиликатных цеолитов типа *ZSM* (сокращенно от *Zeolite Socony Mobil*) в лабораториях американской компании Exxon Mobil Corporation стали доступными интересные мезопористые материалы с регулярной супрамолекулярной структурой и микропористыми цеолитными стенками, такие как *MCM-41*, *MCM-48* и *MCM-50* (сокращенно от *Mobil Composition of Matter*). Поры в полученных мезофазных кремнеземных материалах намного больше ($2 \text{ нм} < D < 50 \text{ нм}$), чем у микропористых материалов ($D < 2 \text{ нм}$) [11]. Их называют мезопористыми молекулярными ситами, т. е. мезопористыми цеолитами.

Поскольку катионы при синтезе играют роль шаблонов, вокруг которых полимеризуется алюмосиликатный каркас, для получения широкопористых цеолитов применяют крупные катионы, в том числе органические [10, 12]. Масштаб структурирования твердых тел супрамолекулярным темплатом, состоящим из мицелл поверхностно-активного вещества, в синтезе цеолитов всегда на порядок выше, чем при использовании катионных и молекулярных темплатов [1–4, 6, 10]. Поэтому общепринято [12–21] для мезопористых материалов не применять отдельные катионы или молекулы в качестве темплатов, так как они не активны в формировании пор с размерами «мезодиапазона», т. е. $2 < D < 50 \text{ нм}$ [11], а использовать супрамолекулы.

Механизм образования цеолитов включает постепенное замещение гидратной воды вокруг катиона-темплата силикатными или алюмосиликатными единицами, и поэтому размер поры определяется размерами катиона, темплатирующего метастабильный каркас. Типы образующихся цеолитов в зависимости от катионов-темплатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип цеолитов в зависимости от катиона-темплата [3]

Катионы	Тип цеолита
Na^+	Содалит
$\text{Na}^+ + \text{NMe}^{4+}$	Фожазит, содалит, цеолит Линде А
$\text{Na}^+ + \text{NPr}^{4+}$	<i>ZSM-5</i>
$\text{Na}^+ + \text{бензилтрифениламмоний}$	<i>ZSM-11</i>
$\text{Na}^+ + 15\text{-краун-5}$	Высококремниевый фожазит
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Me}_3\text{N}^+ (n = 8-16)$	<i>MCM-41</i>

Цель настоящей работы — изучить адсорбционные и текстурные свойства многомерных нанопористых алюмосиликатов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, полученных путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном темплате. Суть идеи подобного осаждения состоит в использовании своеобразной энергетической «предоплаты» для получения однородно мезопористого материала в условиях компенсации затрат на взаимодействия внутри него в ходе синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез многомерного нанопористого алюмосиликата с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ осуществляли методом осаждения на супрамолекулярном темплате, взяв за основу способ получения алюмосиликатной матрицы для катализаторов крекинга нейтрализацией растворов, содержащих сульфат алюминия и жидкое стекло в качестве источников гидроксидов алюминия и кремния соответственно [1]. Массовое соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%) в исходных растворах составляло 5 : 95, 10 : 90, 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25. В водный раствор жидкого стекла (13729 Sigma-Aldrich; марка «ч»; $\text{NaOH} \geq 10\%$; $\text{SiO}_2 \geq 27\%$; плотность 1,39 г/см³ при 293 К) с массовой долей SiO_2 5,5 %, нагретый до 313 К, вносили хлорид цетилпиридиния марки «ч» в концентрации 5,0 %. Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили 35 % серную кислоту и выдерживали смесь в течение получаса при 313 К. Затем к реакционной смеси добавляли концентрированный водный раствор химически чистого сульфата алюминия. Разбавленным раствором гидрата аммиака (1 : 1) после выдержки смеси в течение 10 мин при 313 К доводили значение pH до 6,0 единиц. Далее осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена полученный ксерогель суспендировали в 3,0 % водном растворе сульфата аммония и затем при значении pH 9,0 — дважды в растворе гидрата аммиака (1 : 1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К. Наконец, отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К.

Адсорбционные и текстурные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела, или удельную поверхность, определяли методами БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$) и Ленгмюра ($A_{\text{Л}}$), площадь поверхности микропор (A_{micro}) и площадь внешней поверхности (A_{ext}) – сравнительным методом t -графика, считая, что $A_{\text{micro}} = A_{\text{Л}} - A_{\text{ext}}$. Методом одной точки рассчитывали также адсорбционный объем ($V_{\text{sp ads}}$) пор. Адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ($V_{\text{ВН ads}}$ и $V_{\text{ВН des}}$) пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм рассчитывали методом ВН (Барретта – Джойнера – Халенды). Для описания реальной текстуры в образцах, имеющих поры в широком диапазоне значений, использовали модель DFT (теории функционала плотности). Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, площади поверхности и размера пор $\pm 15\%$. Прокаленные образцы перед анализом «тренировали», т. е. вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па в течение 2 ч.

ФТ ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрометре MIDAC Corporation M Series 2000 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} , применяя таблетирование порошка алюмосиликата со связующим бромидом калия при соотношении образец : KBr = 3 : 800. В качестве образца сравнения использовали типичное микропористое молекулярное сито – цеолит NaY с соотношением $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,87$ и диаметром микропор 0,75 нм.

Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного CuK_α -излучения ($\lambda = 0,15418\text{ нм}$) при скорости съемки 1 град/мин.

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV JEOL (Япония) высокого разрешения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 2 и 3 и рис. 1–3 видно влияние супрамолекул темплата и массового соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ на адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства полученных многомерных нанопористых алюмосиликатов.

Тип измеренных изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, определяемый по наличию петли гистерезиса в основном как тип IV, показывает принадлежность образцов 1–10 к мезопористым адсорбентам в соответствии с классификацией IUPAC [11] (см. рис. 3). При этом имеются некоторые признаки изотерм типа I на кривых 1–3 и 6–8, указывающие на присутствие в образцах микропор. Так, о принадлежности изотерм сорбции к типу I свидетельствует то обстоятельство, что кривые 1–3 и 6–8 практически параллельны оси абсцисс при достижении предельного значения адсорбции при $P/P_0 \rightarrow 1$.

Таблица 2

Изменение формы капиллярно-конденсационного гистерезиса и площади поверхности алюмосиликата в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$

№ образца*	Масс. доля темплата, %	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, %	Форма гистерезиса	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	A_L , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$A_{\text{ВН ads}}$, м ² /г	$A_{\text{ВН des}}$, м ² /г
1	5	5 : 95	H4+H3	965	1354	241	1114	1166	1298
2	5	10 : 90	H4+H3	1003	1413	168	1245	1000	1160
3	5	25 : 75	H4+H3	1172	1651	125	1526	1147	1135
4	5	50 : 50	H3	530	740	98	642	356	409
5	5	75 : 25	H3+H2	363	511	104	407	351	420
6	нет	5 : 95	H4	337	460	111	349	206	257
7	нет	10 : 90	H4	220	311	76	234	125	153
8	нет	25 : 75	H4	198	278	70	208	103	121
9	нет	50 : 50	H4	241	337	70	267	203	274
10	нет	75 : 25	H2	362	511	110	401	413	523

* Номера образцов совпадают с номерами кривых на рис. 1–3.

Таблица 3

Изменение объема и диаметра мезопор алюмосиликата в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$

№ образца	Масс. доля темплата, %	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, %	$V_{\text{sp ads}}$, см ³ /г	$V_{\text{ВН ads}}$, см ³ /г	$V_{\text{ВН des}}$, см ³ /г	$D_{\text{ВН ads}}$, нм	$D_{\text{ВН des}}$, нм
1	5	5 : 95	1,009	1,135	1,120	3,9	3,5
2	5	10 : 90	0,901	0,937	1,071	3,7	3,7
3	5	25 : 75	0,916	0,929	0,913	3,2	3,2
4	5	50 : 50	0,612	0,579	0,601	6,5	5,9
5	5	75 : 25	0,616	0,651	0,644	7,4	6,1
6	нет	5 : 95	0,263	0,208	0,231	4,0	3,6
7	нет	10 : 90	0,178	0,141	0,155	4,5	4,0
8	нет	25 : 75	0,127	0,085	0,093	3,3	3,1
9	нет	50 : 50	0,252	0,238	0,277	4,7	4,0
10	нет	75 : 25	0,460	0,490	0,483	4,7	3,7

$dV/dD, \text{см}^3/\text{г} \times \text{нм}$

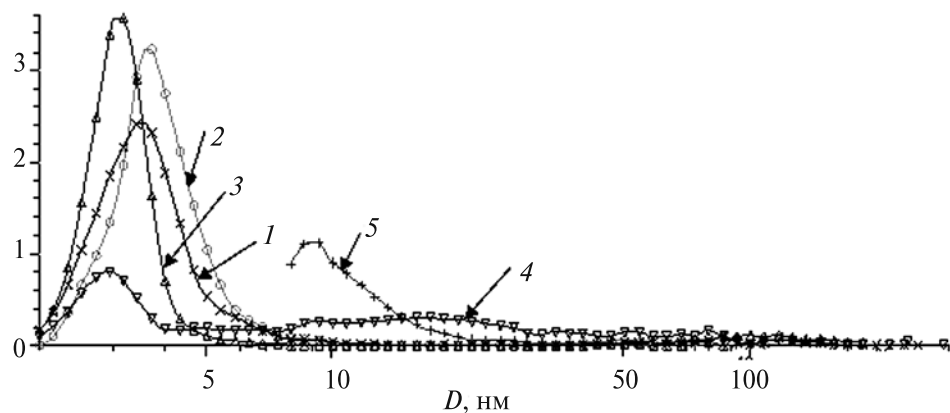


Рис. 1. Дифференциальные кривые DFT -распределения объема пор (V) по диаметрам (D), рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами алюмосиликата, полученными темплатным методом при различном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%): 1 – 5 : 95; 2 – 10 : 90; 3 – 25 : 75; 4 – 50 : 50; 5 – 75 : 25

$dV/dD, \text{см}^3/\text{г} \times \text{нм}$

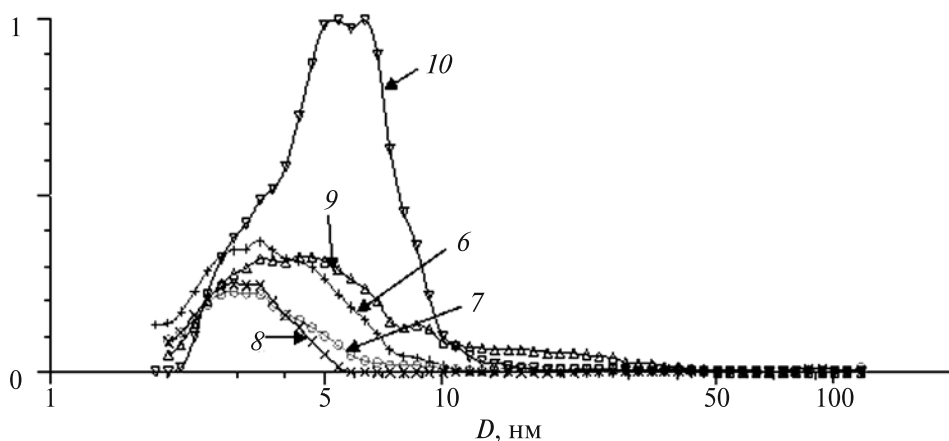


Рис. 2. Дифференциальные кривые DFT -распределения объема пор по диаметрам, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами алюмосиликата, полученными бестемплатным методом при различном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%): 6 – 5 : 95; 7 – 10 : 90; 8 – 25 : 75; 9 – 50 : 50; 10 – 75 : 25

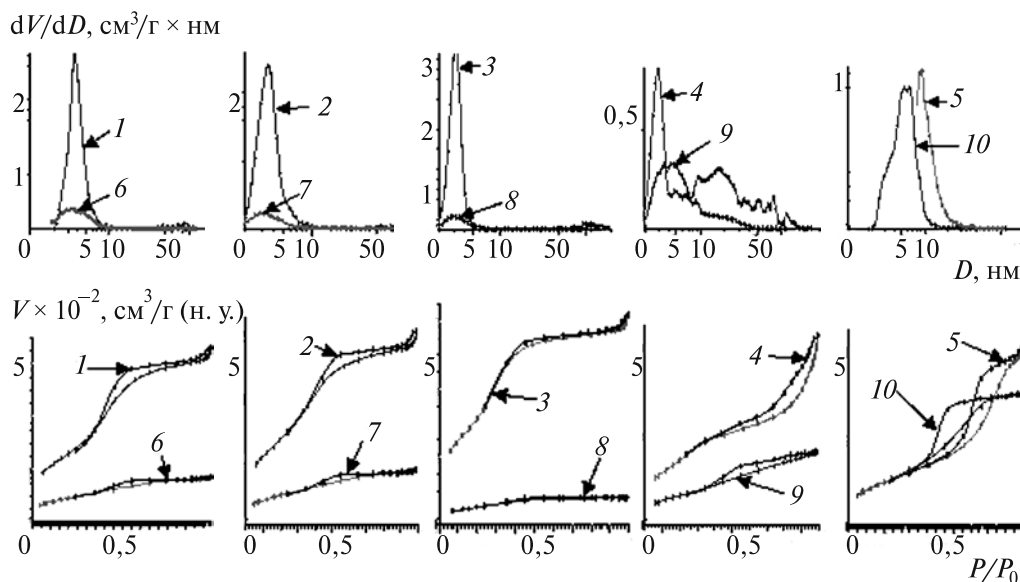


Рис. 3. Сравнение изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривых *DFT*-распределения пор образцов алюмосиликата, полученных темплатным (1–5) и бестемплатным (6–10) методами при различном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%): 1, 6 – 5 : 95, 2, 7 – 10 : 90, 3, 8 – 25 : 75, 4, 9 – 50 : 50, 5, 10 – 75 : 25

Классификация характерных типов петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, также предложенная IUPAC [11], основана на анализе индивидуальных пор простейшей формы. Согласно рекомендациям IUPAC, каждый тип петли связан с определенным типом пористой структуры. Так, петли Н1 характерны для агломератов сферических частиц, или глобул, однородных по размеру и по плотности упаковки. Для некоторых глобулярных систем, например силикагелей, характерен тип Н2, присущий «бутылкообразным» порам, однако в этом случае распределение и форма пор неоднозначны. Типы Н3 и Н4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры, или, как в случае Н3, состоящих из плоскопараллельных пластинчатых частиц. Изотермы типа I с гистерезисом Н4 указывают на наличие микропор.

На изотермах 1–3 обнаруживается первая гистерезисная петля типа Н4 в комбинации с небольшой второй петлей гистерезиса Н3 без ограничения адсорбции в области значений $P/P_0 > 0,9$ (см. рис. 3). Гистерезис Н4 обычно относят к капиллярной конденсации в очень узких щелевидных мезопорах, а гистерезис Н3 – в более крупных щелевидных мезопорах [17]. Капиллярно-конденсационный гистерезис на изотерме 4 может быть оценен как соответствующий типу Н3, а на изотерме 5 – как промежуточный между Н3 и Н2. На изотермах образцов 6–9, полученных бестемплатным методом, выявляются петли Н4, а на изотерме 10 – черты гистерезиса Н2 (см. табл. 2, рис. 3).

Анализ данных о физической адсорбции азота, приведенных в табл. 2, показывает, что с ростом содержания SiO_2 значения удельной поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$, A_L , A_{ext} , $A_{\text{ВН ads}}$, $A_{\text{ВН des}}$ образцов 1–5, полученных с темплатом, возрастают вплоть до массового соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25 : 75$, а затем изменяются мало. Значения площади поверхности микропор A_{mi} начинают возрастать лишь по достижении массового соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25 : 75$. При этом значение площади внешней поверхности A_{ext} образца 3 увеличивается существенно – до $1526 \text{ м}^2/\text{г}$. Обнаруживаемый при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25/75$ «драматический» рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также внешней поверхности образца 3 связан с особенностями его текстуры – наличием высокого объема и высокой однородности мезопор, увеличивающих доступ молекул азота во внешние открытые поры образца. Рисунок 1 наглядно демонстрирует однородность *DFT*-распределения образца 3 с преобладающим диаметром мезопор 3,1 нм. Совпадение этого значения со значениями средних диаметров мезопор $D_{\text{ВН ads}}$, $D_{\text{ВН des}}$ является косвенным подтверждением хорошей организации и высокой однородности текстуры образца 3.

Значения удельного объема пор $V_{\text{sp ads}}$, $V_{\text{ВН ads}}$, $V_{\text{ВН des}}$ с ростом содержания SiO_2 монотонно увеличиваются, а средние диаметры пор $D_{\text{ВН ads}}$, $D_{\text{ВН des}}$ снижаются (см. табл. 3). В отсутствие темплата все рассчитанные параметры текстуры образцов, во-первых, существенно меньше, чем при темплатировании, а во-вторых, с ростом содержания SiO_2 и уменьшением содержания Al_2O_3 обнаруживают иной характер изменения – удельная поверхность и удельный объем образцов сначала уменьшаются, а затем, начиная с 75 % SiO_2 , возрастают.

Кривые *DFT*-распределения мезопор образцов 6–10, полученных без темплата при любом соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, а также образцов 4 и 5, полученных с темплатом, но при высоком содержании Al_2O_3 , характеризуются меньшими дифференциальными объемами пор, большей размытостью, уширением и смещением в область более широких мезопор (см. рис. 1–3). Показательная трансформация текстуры в ряду образцов 3, 4 и 5, полученных с темплатом при соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25 : 75$, $50 : 50$ и $75/25$ соответственно (см. рис. 3). Для мономодального распределения мезопор образца 3 характерен интенсивный пик при значении диаметра 3,1 нм. С ростом содержания Al_2O_3 у образца 4 проявляется бимодальное распределение с невысоким пиком и преобладающим диаметром мезопор ≈ 3 нм, а также размытым пиком шириной ≈ 10 –50 нм. Далее, у образца 5, обнаруживается мономодальное распределение мезопор с небольшим пиком и преобладающим диаметром 9,3 нм.

Анализ дифрактограммы образца 3, измеренной в области малых брэгговских углов, дает возможность по наиболее интенсивному рефлексу $d_{211} = 3,31$ нм [50–511 в картотеке ASTM] идентифицировать мезопористое молекулярное сито МСМ-48 с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой.

На рис. 4 представлена СЭМ-фотография этого образца, указывающая на образование регулярной мезофазы с текстурными характеристиками, типичными для хорошо организованной сотовой структуры.

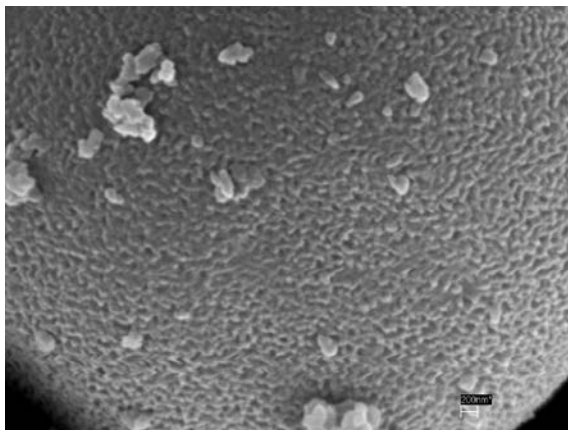


Рис. 4. СЭМ-фотография образца 3 мезопористого алюмосиликата, полученного осаждением на супрамолекулярном темплате при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25 : 75$

Сопоставление данных ФТ ИК-спектров средней ИК-области демонстрирует не только структурное сходство, но и различие полученных алюмосиликатов по сравнению с типичным молекулярным ситом — цеолитом NaY. Характерная для идентификации цеолита полоса 572 см^{-1} средней интенсивности, относящаяся к цепочечным колебаниям чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , входящих в решетку алюмосиликатного каркаса, отсутствует в спектрах синтезированных алюмосиликатных образцов. Возможно, это связано с увеличенным по сравнению с полученными алюмосиликатами содержанием кремния в цеолите. Известно, что с уменьшением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ интенсивность этой полосы снижается, и она смещается в высокочастотную область [1]. Для цеолита NaY характерны сильная полоса при 1006 см^{-1} и плечо 1130 см^{-1} , отвечающие антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров, и слабые полосы при 770 см^{-1} , 689 см^{-1} , 624 см^{-1} , соответствующие симметричным валентным колебаниям связей Si—O и Al—O. Деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 отвечает умеренно сильная полоса 467 см^{-1} . У алюмосиликатов антисимметричным валентным колебаниям связей Si—O и Al—O соответствуют сильная полоса $1060\text{--}1077\text{ см}^{-1}$ и слабое плечо $1180\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, а симметричным валентным колебаниям — сильная полоса 620 см^{-1} и слабые полосы $961\text{--}802\text{ см}^{-1}$. Деформационным колебаниям SiO_4 отвечает достаточно сильная полоса $460\text{--}474\text{ см}^{-1}$ со слабым плечом $475\text{--}487\text{ см}^{-1}$.

Морфология и состав полученных алюмосиликатов зависят от химических процессов на всех стадиях их формирования, в том числе от скоро-

сти образования зародышей и таких нетермодинамических факторов, как условия приготовления реакционных смесей, их структура, состояние и т. д. [12], поэтому полностью раскрыть закономерности проведенного синтеза не удастся. В синтезе цеолитов и упорядоченных супрамолекулярных структур различают кинетический и термодинамический темплатные эффекты [5]. Для кинетического эффекта характерно изменение распределения продуктов реакции из-за связывания реагирующих веществ в относительно жесткий алюмосиликатный каркас вокруг темплатного иона. Применение ионов металлов в качестве кинетических темплатов в синтезе микропористых цеолитов весьма распространено и является способом предварительной организации реагирующих компонентов для получения цеолита с заданной геометрией пор [5, 10, 12].

Сущность термодинамического темплатного эффекта состоит в том, что темплат либо стабилизирует систему термодинамически, либо способствует удалению, например осаждением, отдельного продукта из смеси, сдвигая равновесие к термодинамическому минимуму. При этом реакция не должна быть обратимой из-за того, что темплатированное вещество является не самым термодинамически устойчивым продуктом реакции.

Дополнительным эффектом, влияющим на формирование текстуры, является ориентированная агрегация закристаллизованных частиц в маточном растворе и превращение гидроксида в оксид при термообработке. С повышением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ситуация при осаждении алюмосиликатов осложняется из-за образования малорастворимого гидроксида Al^{3+} . В отличие от формирования SiO_2 , не сопровождающегося фазовыми превращениями, здесь при осаждении сначала получается рыхлый грубодисперсный осадок из продуктов неполного гидролиза и компонентов раствора. Затем структура упорядочивается, выделяется вода и часть примесей, растет плотность фазы в объеме исходных аморфных частиц, и, наконец, на некотором этапе старения наблюдается их распад на слабо закристаллизованные частицы, которые затем снова ориентированно агрегируют со значительным снижением объема твердой фазы конечного продукта [22].

Хотя связи между формой мицелл и формой мезопор, образующихся после их удаления, нами не рассматриваются, можно допустить, что механизм формирования текстуры алюмосиликата соответствует схемам жидкокристаллического темплатирования, или осаждения на супрамолекулярном шаблоне, вокруг которого образуется оболочка из кремне- и алюмоокислородных тетраэдров [4, 5, 23]. Собственные противоионы (I^-), окружающие мицеллы (S_m^+) хлорида цетилпиридиния в растворе, постепенно вытесняются алюмосиликатными частицами (I_m^-), вследствие чего мицеллы обволакиваются алюмосиликатной оболочкой, разрастающейся при последующей поликонденсации в прочный каркас ($S_m^+ I_m^-$), во внутренних полостях которого располагаются мицеллы хлорида цетилпиридиния. Наконец, для удаления органического вещества и получения мезопористого аналога цеолита продукт

прогревается на воздухе при 923 К. Как видно из полученных данных, осаждение гидроксидов на супрамолекулярном темплате, несомненно, значительно упрощает получение однородно мезопористого алюмосиликата. При этом электростатические взаимодействия и водородные связи, по-видимому, выступают в роли той «темплатирующей силы», которая стабилизирует большие агрегаты частиц. Частицы в них сближаются в определенной ориентации и реагируют между собой с образованием жесткого минерального каркаса, являющегося репликой, воспроизводящей супрамолекулярную структуру темплата, заранее сформированного в мицеллярном растворе хлорида цетилпиридиния [3, 4, 22, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен низкотемпературный синтез многомерных нанопористых алюмосиликатов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном темплате, сформированном в мицеллярном растворе хлорида цетилпиридиния. Установлено влияние темплата и массового соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ на адсорбционные, текстурные и капиллярно-конденсационные свойства полученных алюмосиликатов. Тип измеренных изотерм сорбции определен в основном как тип IV, присущий мезопористым адсорбентам. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ФТ ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа MCM-48, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (%), равном 25 : 75. Показана однородность DFT-распределения мезопор образцов при значениях $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \leq 25 : 75$. Обнаруживаемый при этом рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также внешней поверхности (до 1172, 1651 и 1526 м²/г соответственно) связан с наличием высокого объема мезопор и их однородностью, что увеличивает доступ молекул азота во внешние открытые поры образцов. Отмечено совпадение преобладающих диаметров мезопор на кривых распределения и средних диаметров мезопор, являющееся подтверждением хорошей организации и однородности текстуры образцов с высоким содержанием SiO_2 . Значения удельного объема пор с ростом содержания SiO_2 монотонно увеличиваются, а средние диаметры пор снижаются. Показано, что в отсутствие темплата текстурные параметры образцов существенно меньше, чем при темплатировании, и с ростом содержания SiO_2 обнаруживают иной характер изменения — сначала уменьшение значений удельной поверхности и удельного объема пор образцов и затем, начиная с 75 % SiO_2 , их увеличение.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X14APM-011).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Химия цеолитов и катализ на цеолитах : пер. с англ. / под ред. Дж. Рабо ; М. : Мир, 1980. Т. 1.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита : пер. с англ. М. : Мир, 1976.
3. Стив Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия : пер. с англ. : в 2 т. М. : Академкнига, 2007.
4. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // Chem. Rev. 1997. Vol. 97, № 6. P. 2373–2419.
5. You E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15: A Thesis ... of Master of Science in Chemical Engineering. Amherst : University of Massachusetts, 2007.
6. Rollmann L. D. Templates in Zeolite Crystallization // Inorganic Compounds with Unusual Properties-II. Adv. Chem. Ser. Chapter 30. Vol. 173. Washington, DC : ACS, 1979. P. 387–395.
7. Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks // Molecular Sieve Zeolites-I. Adv. Chem. Chapter 16. Ser. Vol. 101. Washington, DC : ACS, 1974. P. 201–229.
8. Flanigen E. M. A Review and New Perspectives in Zeolite Crystallization // Molecular Sieves. Adv. Chem. Chapter 10. Ser. Vol. 121. Washington, DC : ACS, 1973. P. 119–139.
9. Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W. [et al.]. Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve // Nature. 1978. Vol. 271. P. 512–516.
10. Breck D. W. Crystalline Molecular Sieves // J. Chem. Educ. 1964. Vol. 41. P. 678–689.
11. IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.
12. Баттер П. Гидротермальная химия цеолитов : пер. с англ. М. : Мир, 1985. 420 с.
13. Davis M. E., Montes C., Hathaway P. E. [et al.]. Physiochemical Properties of VPI-5 // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 3919–3924.
14. Molecular Sieves—Science and Technology, Vol. 1. / ed. by H. G. Karge, J. Weitkamp. Berlin : Springer, 1998. P. 35.
15. Behrens P., Panz C., Hufnagel V. [et al.]. Structure-Directed Materials Syntheses: Metal Complexes as Structure-directing Agents for Zeolite-Type Solids // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101. P. 229–234.
16. Burton, A. Elomari S., Medrud R. C., Chan I. Y. [et al.]. The Synthesis, Characterization, and Structure Solution of SSZ-58: A Novel Two-Dimensional 10-Ring Pore Zeolite with Previously Unseen Double 5-Ring Subunits // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 1633–1642.
17. Ihlein G., Schoth F., Krauss O. [et al.]. Alignment of a Laser Dye in the Channels of the AlPO 4-5 Molecular Sieve // Adv. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1117–1119.
18. Braun I., Ihlein G., Laeri F. [et al.]. Hexagonal Microlasers Based on Organic Dyes in Nanoporous Crystals // Appl. Phys. B 2000. Vol. 70. P. 335–344.
19. Weiss Q., Loerke J., Wustefeld U. [et al.]. Host–Guest Interactions and Laser Activity in AlPO₄-5/Laser Dye Composites // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 167, № 2. P. 302–309.

20. *Gies H., Marler B.* The Structure Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the System $\text{SiO}_2/\text{Template}/\text{H}_2\text{O}$ // *Zeolites*. 1992. Vol. 12. P. 42–49.

21. *Boyett R. E., Stevens A. P., Ford M. G.* [et al.]. A Quantitative Shape-Analysis of organic templates employed in zeolites synthesis // *Zeolites*. 1996. Vol. 17. P. 508–512.

22. *Фенелонов В. Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004.

23. *Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.

Поступила в редакцию 29.11.2014