

Tehnike uklanjanja strukturnih predložaka tijekom sinteze mezoporoznih silicijevih materijala

Felber, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:145588>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Felber

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Dora Felber**

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Felber

**TEHNIKE UKLANJANJA STRUKTURNIH PREDLOŽAKA TIJEKOM
SINTEZE MEZOPOROZNIH SILICIJEVIH MATERIJALA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Doc. dr. sc. Filip Car

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2024.

Sažetak

Tehnike uklanjanja strukturnih predložaka tijekom sinteze mezoporoznih silicijevih materijala

Mezoporozni silicijevi materijali imaju ključnu ulogu u raznim područjima primjene, poput katalize, adsorpcije, separacije i dostave lijekova, zahvaljujući njihovoj velikoj specifičnoj površini i kontroliranoj veličini pora. Njihova sinteza obično uključuje upotrebu organskih predložaka koji oblikuju poroznu strukturu. Uklanjanje strukturnih predložaka iz mezoporoznih silicijevih materijala ključno je za postizanje željenih svojstava i primjene tih materijala.

U ovom radu analizirane su prednosti i nedostaci različitih fizikalnih i kemijskih tehnika uklanjanja strukturnih predložaka. Posebna pažnja posvećena je utjecaju ovih metoda na konačne značajke materijala, kao što su veličina pora, specifična površina i strukturna stabilnost.

Ključne riječi: mezoporozni silicijevi materijali, sinteza, porozna struktura, strukturni predlošci, veličina pora, specifična površina

Abstract

Template removal techniques during the synthesis of mesoporous silicon materials

Mesoporous silica materials play a crucial role in various applications such as catalysis, adsorption, separation, and drug delivery, due to their high specific surface area and controlled pore size. Their synthesis typically involves the use of organic templates that shape the porous structure. The removal of structural templates from mesoporous silica materials is essential for achieving the desired properties and functionalities of these materials.

This paper analyzes the advantages and disadvantages of various physical and chemical techniques for template removal. Special attention is given to the impact of these methods on the final characteristics of the materials, including pore size, specific surface area, and structural stability.

Keywords: mesoporous silica materials, synthesis, porous structure, structural templates, pore size, specific surface area

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Uvod u mezopozorne materijale	3
2.2. Predstavnici mezoporozne silike.....	3
2.2.1. Molecular 41 Sieves (M41S)	4
2.2.2. Santa Barbara Amorphous (SBA).....	5
2.2.3. Organski modificirane nanočestice silike (ORMOSIL).....	6
2.2.4. Šuplji tip mezoporoznih nanočestica silike (HMSNP)	6
2.3. Sinteza mezoporozne silike.....	6
2.3.1. Metoda predloška	6
2.3.2. Sol-gel metoda	9
2.3.3. Metoda potpomognuta mikrovalovima	9
2.3.4. Metoda kemijskog jetkanja	10
3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO	12
3.1 Tehnike uklanjanja strukturnih predložaka – podjele i osnovne značajke.....	12
3.1.1. Fizikalne tehnike	12
3.1.1.1. Kalciniranje.....	12
3.1.1.2. Ekstrakcija superkritičnim fluidom.....	13
3.1.1.3. Metode potpomognute mikrovalovima.....	13
3.1.1.4. Ultraljubičasto zračenje.....	14
3.1.1.5. Metoda potpomognuta ultrazvukom	14
3.1.1.6. Obrada ozonom	14
3.1.1.7. Tehnologija plazme.....	15
3.1.2. Kemijske tehnike.....	16
3.2. Pregled tehnika uklanjanja strukturnih predložaka pri sintezi silicijevih materijala.....	18
3.2.1. Fizikalne tehnike uklanjanja strukturnih predložaka prilikom sinteze silicijevih materijala....	18
3.2.2. Kemijske tehnike uklanjanja strukturnih predložaka prilikom sinteze silicijevih materijala ...	31
4. ZAKLJUČAK.....	39
5. LITERATURA	38
6. POPIS KRATICA.....	41

1. UVOD

Općenito se mezoporozni materijali definiraju kao materijali s karakterističnim veličinama pora od 2 do 50 nm, prema IUPAC-ovoj nomenklaturi. Za usporedbu, mikroporozni materijali se prema IUPAC-u definiraju kao materijali s porama manjim od 2 nm, a makromaterijali kao materijali s promjerima pora većim od 50 nm.

U uređene mezoporozne materijale ubrajaju se tvari poput silicijevog dioksida, različitih metalnih oksida i hidroksida, ugljikovih i organskih struktura te drugi materijali. Svojstva mezoporoznih materijala poput prethodno spomenutih karakterističnih dimenzija pora, velike specifične površine, ugodivih mezoporoznih kanala i ostalih morfoloških značajki omogućavaju im brojne primjene (npr. uklanjanje hlapljivih organskih spojeva, poboljšanje biodostupnosti lijekova slabo topljivih u vodi pri ciljanom oslobađanju lijekova, enkapsuliranje enzima u biokatalizi, itd.), posebice u sustavima koji zahtijevaju veliku specifičnu površinu i učinkovit prijenos tvari.

Prva M41S mezoporozna silikatna molekularna sita otkrivena su početkom 90-ih godina prošlog stoljeća (Exxon Mobil) i zasnivala su se na primjeni kvarternih amonijevih kationskih surfaktanata. Pritom se u sintezi mezoporoznih materijala počeo upotrebljavati i tzv. koncept strukturnog predloška (engl. *template*). Tijekom zadnjih 30-ak godina pripremljeni su brojni mezoporozni silikatni materijali (npr. SBA 15, SBA 16, MCM 41, MCM 48, itd.) sa različitim geometrijama pora (heksagonalne, kubične i sl.) i morfologijama čestica (diskovi, kuglice, štapići, itd.). Uobičajeni mezoporozni materijali sadrže određene vrste silicijevog dioksida i aluminijskog oksida koji posjeduju mezopore sličnih dimenzija, iako postoje i mezopozni oksidi drugih materijala, poput niobija, titanija, cirkonija, cerija i sl. Međutim, najpoznatiji mezopozorni materijal je mezoporožni ugljik koji ima izravnu primjenu u uređajima za pohranjivanje energije (engl. *energy storage devices*).

Postoji nekoliko istraživačkih strategija koje omogućavaju sintezu mezoporoznih materijala. Većinom se zasnivaju na upotrebi organskih molekulskih predložaka kao sredstava za usmjeravanje odnosno nastajanje željene strukture oko kojih se kondenzira odgovarajući prekursor odnosno ključna polazna komponenta neophodna za nastajanje očekivanog materijala.

Mezoporozna silika anorganski je materijal koji nastaje kondenzacijom natrijeva silikata ili silicijevih alkoksida oko uređenog surfaktanta kao strukturnog predloška. Sinteza takvog materijala silike ovisi o morfologiji surfaktanta, pH vrijednosti, ionskoj jačini, temperaturi, vremenu starenja i drugim parametrima. Uvjeti metoda sinteze izravno utječu na konačnu strukturu, specifičnu površinu, veličinu i volumen pora sintetiziranog materijala. Pri sintezi mezoporoznih materijala koriste se različite vrste surfaktanata, kao što su polietilen oksid – polipropilen oksid – polietilen oksid (PEO-PPO-PEO) triblok kopolimeri (koji dolaze pod nazivom *pluronic*) P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) i F127 (EO₁₀₀PO₇₀EO₁₀₀) iz skupine neionskih surfaktanata, cetiltrimetilamonijev bromid (CTABr), cetiltriethylamonijev bromid (CTEABr) iz skupine kationskih surfaktanata, anionski surfaktanti poput natrijevog dodecil benzensulfonata (SDBS) i natrijevog dodecil sulfata (SDS) te ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquid*, IL) kao predstavnici organskih strukturnih predložaka. Uklanjanje strukturnih predložaka iz pora jedan je od najvažnijih završnih stupnjeva u pripremi mezoporoznih materijala koji može značajno utjecati na njihove fizičke i kemijske značajke, kao i na njihova primjenska svojstva.

Mezoporozni materijali u praksi se koriste u brojnim područjima primjene, od katalize, adsorpcije, separacija, do elektronike, izrade solarnih ćelija i komponenti baterija, a veliku primjenu imaju i u medicini [1].

U ovom preglednom radu posebna pozornost posvećena je fizičkim i kemijskim metodama uklanjanja strukturnih predložaka koje se primjenjuju tijekom sinteze mezoporoznih silicijevih materijala, pri čemu su opisani učinci takvih metoda na teksturalne i strukturne značajke mezoporoznih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Uvod u mezopozorne materijale

Materijali koji posjeduju pore odgovarajućih dimenzija nazivaju se poroznim materijalima. Porozne materijali dijele se prema veličini pora na: a) mikroporozne s veličinom pora manjom od 2 nm, b) mezoporozne s veličinama pora od 2 do 50 nm te c) makroporozne s dimenzijama pora većim od 50 nm. U posljednja dva desetljeća sve veći interes istraživača usmjeren je prema mezoporoznim nanočesticama silicijevog dioksida ili silike (MSN) jer su kemijski inertne i toplinski stabilne s kontroliranom morfologijom i poroznošću. Uočeno je da se unutarne i vanjske površine ovih nanočestica mogu selektivno modificirati s različitim organskim i anorganskim funkcionalnim skupinama [2].

Nadalje, mezoporozni materijali mogu se podijeliti u dvije skupine: silikatne mezoporozne materijale i nesilikatne mezoporozne materijale. Porozni materijali koji nisu utemeljeni na silikatima uključuju porozni ugljik, koordinacijske spojeve ili heteropolianionske soli. Svojstva uređenog poroznog ugljika kao što su hidrofobnost površine, mehanička i toplinska stabilnost te kemijska inertnost omogućavaju nastajanje membrana, cijevi i vlakana. Iako su važni i za primjenu u katalizi, nesilikatni mezoporozni materijali često su nestabilni, pa se istraživanja najčešće usmjeravaju na silikatne materijale [3].

Mezoporozna silika sintetizirana je 1992. godine u *Mobil Corporation Laboratories* i nazvana je *Molecular 41 Sieves* (M41S). Taj materijal karakteriziraju cilindrične pore s promjerima između 2 i 30 nm, velikom specifičnom površinom od 700 do 1500 m²/g, visokom kemijskom i toplinskom stabilnošću te jednostavnom funkcionalizacijom, odnosno prilagodbom njezinih značajki zavisno o specifičnoj primjeni. Navedena svojstva omogućila su im primjenu u područjima kao što su adsorpcija, kataliza, kemijske separacije te u biotehnološkim uređajima [2].

2.2. Predstavnici mezoporozne silike

S obzirom na veličinu pora i čestica, specifičnu površinu i metode sinteze, mezoporozni silicijevi materijali dijele se na: M41S (engl. *Molecular 41 Sieves*), SBA (engl. *Santa Barbara Amorphous*), organski modificirane čestice silike, ORMOSIL (engl. *organically modified silica*), šuplji tip

mezoporoznih nanočestica silike, HMSNPs (engl. *hollow-type MSNPs*) te periodičnu mezoporoznu organosiliku, PMO (engl. *periodic mesoporous organosilica*) [4]. U tablici 1 navedeni su karakteristični predstavnici mezoporoznih nanočestica silike i njihova svojstva.

Tablica 1. Karakteristični predstavnici mezoporoznih nanočestica silike i njihova svojstva [4].

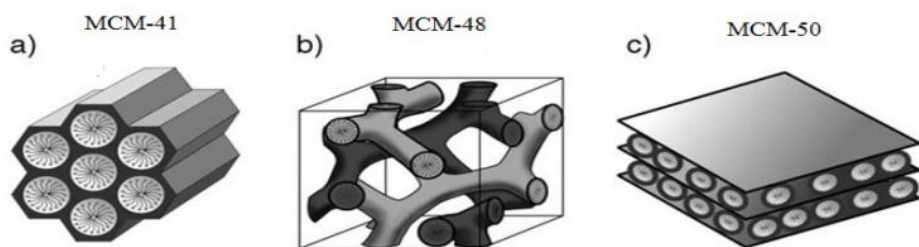
Vrsta MSN	Tip MSN*	Simetrija pora	Promjer pora/ nm	Volumen pora/ cm ³ g ⁻¹
M41S	MCM-41	2D heksagonalna P6mm	1,5-8	>1,0
	MCM-48	3D kubična Ia3d	2-5	>1,0
	MCM-50	Lamelarna p2	2-5	>1,0
SBA	SBA-11	3D kubična Pm3m	2,1-3,6	0,68
	SBA-12	3D heksagonalna P6 ₃ /mmc	3,1	0,83
	SBA-15	2D heksagonalna p6mm	6-0	1,17
	SBA-16	Kubična Im3m	5-15	0,91
KIT	KIT-5	Heksagonalna P6m	9,3	0,45

* MCM - Mobil Crystalline Materials; SBA- Santa Barbara Amorphous; KIT- Korea Advanced Institute of Science and Technology.

2.2.1. Molecular 41 Sieves (M41S)

M41S karakterizira velika površina, promjer pora od 2-10 nm s uređenim sustavom pora i dobro definiranim raspodjelama polumjera pora. MCM-41 (*Mobil Crystalline Materials*) najpoznatiji je oblik M41S jer ima visoku specifičnu površinu, visoku toplinsku i hidrotermalnu stabilnost, ugodivu veličinu pora, hidrofobnost i kiselost. Ove značajke čine MCM-41 perspektivnim materijalom za biomedicinske primjene, tj. u dostavi lijekova. Promjene u obliku MCM-41 nanočestica značajno utječu na njihovu sposobnost dostave lijekova. Na primjer, sferični i cjevasti MCM-41 često se koriste za dostavu lijekova jer imaju veliku površinu i uske promjere pora. Uske raspodjele veličina pora omogućuju njihovo selektivno punjenje česticama organskih spojeva, koje se kasnije kontinuirano oslobađaju. Također, pokazano je da im je kapacitet „punjenja s

lijekovima“ izravno povezan s površinom. Modifikacija M41S u kubični MCM-48 i lamelarni/slojeviti MCM-50 osigurava bolja svojstva za terapiju raka. Površina u MCM-48 (do 1600 m²/g) više je nego dvostruko veća u usporedbi s MCM-41. Nadalje, isprepletana i razgranata struktura pora povećava toplinsku stabilnost MCM-48. Isprepletana i razgranata struktura pora rezultira većom brzinom prijenosa tvari za MCM-48 u usporedbi s MCM-41. MCM-48, u usporedbi s MCM-41, čini se prikladnijim za adsorpciju u speracijskim procesima te kao nosač katalitički aktivne komponente. Nasuprot tome, lamelarna faza MCM-50 sastoji se od slojeva silikata ili poroznih alumosilikata razdvojenih slojevima surfaktanata, kao što je prikazano na slici 1 [4].



Slika 1. Vrste M41S materijala [4] .

2.2.2. Santa Barbara Amorphous (SBA)

SBA mezoporozne nanočestice strukturno su slične MCM-41 materijalu, jer imaju heksagonalnu mezoporoznu strukturu, koja se može pripremiti u kiselim uvjetima koristeći amfifilni blok-kopolimer kao organski agens za usmjeravanje strukture i izvore silicijeva dioksida poput tetraetoksisilana (TEOS), tetrametoksisilana i tetrapropoksisilana. Debljina okvira od 3,1-6,4 nm uzrokuje višu hidrotermalnu i mehaničku stabilnost u usporedbi s MCM-41 materijalom.

SBA-15 mezoporozne nanočestice posjeduju izuzetnu homogenost i stabilnost. Promjenom parametara sinteze mogu se dobiti SBA-15 nanočestice s površinom od 400-900 m²/g i veličinama pora od 5-15 nm. Sve ove značajke čine SBA-15 učinkovitim ukatalizi te za primjene koje se odnose na dostavu lijekova.

2.2.3. Organski modificirane nanočestice silike (ORMOSIL)

Nedostaci mezoporoznih nanočestica silike koje je potrebno riješiti kako bi se poboljšala njihova primjena su koloidna nestabilnost i velika veličina čestica. Nanočestice ORMOSIL-a imaju brojne prednosti koje ih čine obećavajućim materijalima za biomedicinske primjene. Neke od tih prednosti su: inertni su i optički prozirni materijali, koji se mogu ukrasiti bilo kojim odgovarajućim fluoroforom kako bi se proizvele robusne i fluorescentne nanočestice. Osim toga, kako njihovi prekursori sadrže hidrofobne i hidrofilne skupine, mogu se samoorganizirati u normalne i reverzne micelle koje se mogu napuniti raznim molekulama. Također, ovisno o njihovim primjenama, njihova se veličina (10-100 nm) može mijenjati promjenom koncentracije surfaktanta i prekursora. Mogu se biorazgraditi razgradnjom njihove SiC veze, robusni su s visokom stabilnošću pri skladištenju, što im povećava rok trajanja i čini ih prikladnima za dugoročna istraživanja.

2.2.4. Šuplji tip mezoporoznih nanočestica silike (HMSNP)

Šuplji tipovi mezoporoznih nanočestica silike, HMSNP-i karakterizirani su strukturom čija su obilježja šuplja jezgra i mezoporozna ljuska. Temeljito su istraženi za razne primjene, posebice u katalizi. Zbog izvanrednog kapaciteta za punjenje s lijekovima (> 1 g lijeka/1 g silike) i jednostavne mogućnosti dodatne funkcionalizacije površine, HMSNP-i su izvrsni sustavi za isporuku lijekova za uporabu u liječenju raka jer mogu prevladati nedostatke konvencionalne kemoterapije, gdje kemoterapeutici ne mogu učinkovito ući u stanice raka. Na temelju poznatih metoda sinteze, HMSNP-ovi se dalje dijele u tri skupine: mezoporozne nanočestice silike s tvrdim, mekim i samopostavljajućim predloškom [4].

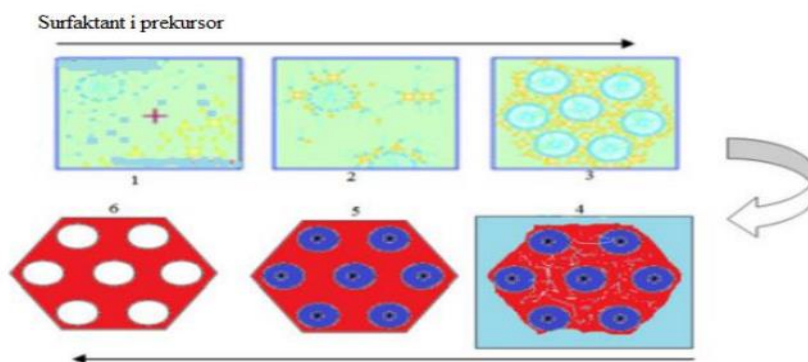
2.3. Sinteza mezoporozne silike

2.3.1. Metoda predloška

Metoda predloška vrlo je poznata i relativno jeftina metoda sinteze uređenih mezoporoznih materijala. Ova metoda koristi tzv. predloške za sintezu mezoporoznih materijala, a uključuje metodu „mekog predloška“ i metodu „tvrdog predloška“.

U nanoporoznom režimu, predložak predstavlja onu molekulu koja pomaže u stvaranju ili oblikovanju poroznosti u odgovarajućoj matrici. Tako predložak djeluje kao agens za usmjeravanje strukture pri sintezi poroznih materijala. Kao agens za usmjeravanje strukture može se koristiti surfaktant, a njegova bitna značajka je postojanje kemijski vezanog hidrofobnog ugljikovodičnog „repa“ i hidrofilne „glave“ u molekuli. Ove molekule imaju veliku molekulsku masu i agregiraju u otapalu stvarajući samoorganizirane micelle. Postoje i drugi agensi za usmjeravanje strukture koji nose hidrofobno-hidrofilne skupine u jednoj molekuli, a služe kao predlošci za stvaranje mezopora u materijalu. To mogu biti dendrimeri ili polimeri, koji mogu biti makromolekularne pojedinačne molekule s velikom molekulskom masom. Molekule predloška mogu, ali i ne moraju dovesti do samoorganizacije micela. Prethodno opisani predlošci nazivaju se mekim predlošcima.

Tri su koraka najčešće uključena u pripremu uređenih mezoporoznih materijala korištenjem metode mekog predloška: a) samoorganizacija molekula surfaktanata, zatim b) generiranje stabilnog anorgansko-organskog hibrida putem rasporeda anorganskih prekursora oko prethodno nastalih samoorganiziranih surfaktanata te na kraju c) uklanjanje organskog predloška prikladnom metodom [2].



Slika 2. Ilustracija metode mekog predloška [2].

Također, postoji **metoda tekućeg kristalnog predloška** koja se ubraja u metode mekog predloška. Ova metoda je 1992. godine prvi put uvedena prilikom sinteze MCM-41, a predložena su dva puta sinteze za pripremu mezoporozne strukture. Tijekom prve metode sinteze surfaktant se uklanja procesom kalciniranja/žarenja pri čemu se dobiva mezoporna struktura. Kod druge metode

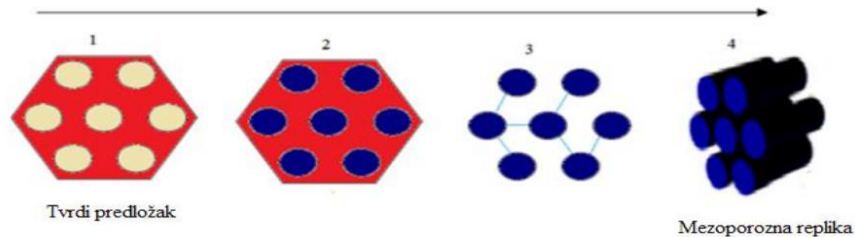
sinteze, nakon dodavanja silike nastaje heksagonalna struktura. Detaljnijim istraživanjima zaključeno je da mezoporozna struktura uglavnom nastaje na drugi način [2].

Postoje i tzv. tvrdi predlošci, tj. porozne čvrste tvari, kao što su porozna silika ili koloidne silikatne sfere koji su odgovorni za nastajanje poroznosti unutar matrice. Predložak predstavlja organsku ili anorgansku strukturu oko koje se materijal nukleira i raste priljubljen uz njega, pri čemu se nakon uklanjanja predloška, geometrijske i elektroničke te strukture značajke repliciraju u tako pripremljenim materijalima.

Održivi dizajn i izrada mezoporoznih materijala mogu dovesti do poboljšanja uređaja za pretvorbu i pohranu energije. U tom smislu, blok-kopolimeri pojavili su se kao pristupačan alat za usmjeravanje strukture nanomaterijala sa potencijalnom primjenom za fotonaponske i gorive ćelije te baterije.

Metoda tvrdog predloška također je poznata kao **metoda nanolijevanja** (engl. *nanocasting*). Ova metoda vrlo je jednostavna u usporedbi s metodom mekog predloška, zbog odsutnosti složene sol-gel kemije. Budući da su strukture tvrdih predložaka fiksne (nepromjenljive), proces je relativno jednostavan za kontrolu. Tvrdi predlošci poput uređene mezoporozne silike vrlo su stabilni, pa se visoko kristalni uređeni mezoporozni materijali lako mogu sintetizirati metodom nanolijevanja. Porozna struktura ciljanih uređenih mezoporoznih materijala uglavnom ovisi o značajkama tvrdog predloška [5].

Tijekom procesa nanolijevanja, predložak s uređenom mezostrukturom, koji se u ovom slučaju koristi kao kalup, prvo se infiltrira s prekursorima željenog uređenog mezoporoznog materijala. Nakon uklanjanja otapala isparavanjem, pore predloška se djelomično ili potpuno ispune prekursorom koji se naknadno prevodi u čvrsti oblik uglavnom toplinskom obradom. Na kraju se predložak uklanja određenom metodom, ovisno o prirodi tvrdog predloška, čime se dobiva uređeni mezoporozni materijal. Na taj način sustav pora predloška izgleda kao negativna slika nakon uklanjanja ispunjenog okvira predloška, a dobiveni materijal ima veliku specifičnu površinu. Stoga se može zaključiti da proces nanolijevanja u osnovi sadrži tri glavna koraka: prvi je korak nastajanje tvrdog predloška, zatim slijedi lijevanje s ciljnim prekursorima uključujući stvrdnjavanje prekursora te, na kraju, uklanjanje predloška, kao što je prikazano na slici 3 [2].



Slika 3. Ilustracija metode tvrdog predloška [2].

2.3.2. Sol-gel metoda

Sol-gel proces kemijska je tehnika široko primjenjivana u području znanosti o materijalima. U ovom procesu, na početku se priprema koloidna suspenzija – sol za rast anorganske mreže te se potom provodi geliranje sola, kako bi se formirala mreža u kontinuiranoj tekućoj fazi – gelu. Za sintezu koloida koriste se prekursori koji se sastoje od metala ili metaloidnog elementa okruženog reaktivnim ligandima. Početni se materijal obrađuje kako bi dobio disperzibilni oksid i nastao sol u dodiru s vodom ili razrijeđenom kiselinom. Uklanjanjem tekućine iz sola nastaje gel, a oblik i veličina čestica kontroliraju se prijelazom sol-gel. Reakcije u ovom procesu uglavnom se temelje na hidrolizi, nakon koje slijedi kondenzacija metalnih alkoksida, pri čemu nastaju odgovarajući oksidi i mješoviti oksidi s različitim stehiometrijom. Danas se ova metoda često koristi za sintezu mezoporoznih materijala s različitim morfologijama. U sol-gel procesu mogu se koristiti različiti predlošci kao agensi za usmjeravanje strukture, poput kationskih surfaktanata, triblok kopolimera i malih organskih molekula [2].

2.3.3. Metoda potpomognuta mikrovalovima

Mikrovalna sinteza za izradu molekularnih sita relativno je nova metoda sinteze u području istraživačkih tehnologija. Mikrovalni hidrotermalni proces koristi se za brzu sintezu brojnih keramičkih oksida, poroznih materijala i metalnih prahova. U usporedbi s konvencionalnim procesom sinteze, ova metoda ima brojne prednosti, kao što su brzo zagrijavanje do temperature kristalizacije, kraće vrijeme kristalizacije u usporedbi s uobičajenim zagrijavanjem u autoklavu te brzo postizanje prezasićenja, zbog brzog otapanja gelova koji su istaložili.

U ovoj metodi, agens za usmjeravanje strukture najčešće se miješa s demineraliziranom vodom tijekom 4–6 sati pri temperaturi od 40°C. Zatim se dodaje smjesa demineralizirane vode, HCl i 1,2-bis(trietoksisilil)etana (izvor silicija s etanskom skupinom) uz kontinuirano miješanje homogene otopine. Dobivena smjesa prenosi se u teflonske posude koje se postavljaju u mikrovalnu pećnicu pri temperaturi od 100°C. U prvom koraku, smjesa za sintezu miješa se magnetskim štapovima 2–24 sata na 40°C. Nakon početne faze, temperatura se povećava na 100°C i drži 8-48 sati u mikrovalnoj pećnici bez magnetskog miješanja. Zatim se dobiveni proizvod filtrira, ispere demineraliziranom vodom i osuši u pećnici na 80°C.

Mikrovalnom metodom mogu se sintetizirati visoko uređeni MCM-41 mezoporozni materijali u kratkom vremenu koristeći cetil trimetil amonij bromid (CTAB) kao strukturni predložak. Mikrovalovi mogu pružiti visoko lokalizirano zagrijavanje koje može biti više od zabilježene temperature reakcijske posude. Stoga se može reći da je mikrovalna metoda ponekad najbolji način za sintezu mezoporoznih, kao i drugih nanomaterijala [2].

2.3.4. Metoda kemijskog jetkanja

U ovoj metodi nastaje šuplji tip mezopora na temelju strukturnih razlika između jezgre i ljuske mezoporozne silicijeve strukture kako bi se stvorile šupljine u unutrašnjosti. Ova metoda može se koristiti za pripremu različitih heterogenih nanostrukture šupljeg tipa s anorganskim nanokristalima, poput Au, Fe₂O₃ i Fe₃O₄ nanočestica kao jezgrom i mezoporoznom silikom kao ljuskom.

Tradicionalne metode poput metode mekog ili tvrdog predloška imaju ograničen uspjeh u kontroli veličine čestica i njihovih pora te u kontroli njihova oblika. U metodi mekog ili tvrdog predloška za izradu šupljih materijala potrebna je izrada uniformnih mekih/tvrdih predložaka, a njihova površinska funkcionalizacija postiže se taloženjem heterogenih ljuski, dok proces kalciniranja u mekom predlošku za uklanjanje jezgri ovisi o primjenama u sastavu.

S druge strane, u metodi kemijskog jetkanja primjenjuje se homogena metoda predloška, tzv. „selektivno jetkanje na temelju strukturnih razlika“ kako bi se izradila porozna struktura i stvorila jedinstvena jezgra-ljuska struktura. Kada se koristi odgovarajući agens za jetkanje, dolazi do

selektivnog jetkanja unutrašnjosti, dok vanjska ljuska uglavnom ostaje netaknuta, stvarajući šuplju strukturu [2].

3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

3.1 Tehnike uklanjanja strukturnih predložaka – podjele i osnovne značajke

Uklanjanje predloška predstavlja posljednji ali izuzetno važan korak u pripremi uređenih mezoporoznih materijala. Uklanjanje predloška mora se provesti bez narušavanja uređenog mezoporoznog sustava. Tehnike uklanjanja strukturnog predloška dijele se na fizikalne i kemijske. U fizikalne tehnike ubrajaju se kalciniranje, ekstrakcija superkritičnim fluidom, obrada ozonom, obrada mikrovalovima, obrada ultrazvukom i plazma tehnologija. Kemijske tehnike uključuju ekstrakciju otapalom, kemijsku oksidaciju i obradu ionskom kapljevinom [6].

3.1.1. Fizikalne tehnike

3.1.1.1. Kalciniranje

Kalciniranje/žarenje najčešća je metoda za uklanjanje predložaka zbog jednostavnog postupka potpunog uklanjanja. Ova metoda naviše se primjenjuje na mezoporozne silikate, alumosilikate, metalne okside i fosfate. Temperatura kalciniranja značajno utječe na fazni sastav konačnog produkta, a ako se konačni produkt sastoji od više komponenti, također utječe na njihov koncentracijski profil kroz debljinu materijala. Što je viša temperatura kalciniranja i dulje njezino trajanje, to je veći konačni stupanj kristaliničnosti. Temperatura kalciniranja treba biti niža od stabilne temperature za mezoporne materijale i viša od 350 °C za potpuno uklanjanje triblok kopolimera kao surfaktanta ili oko 550 °C ukoliko se radi o dugolančanim alkilnim surfaktantima. Više temperature kalciniranja dovode do manjih specifičnih površina, volumena pora i površinskih hidroksilnih grupa, ali i do većeg stupnja umreženja mezoporoznih materijala [5]. Brzina zagrijavanja tijekom kalciniranja ne smije biti prevelika, kako bi se spriječio kolaps/narušavanje strukture uzrokovan lokalnim pregrijavanjem. Tijekom kalciniranja, kationski surfaktanti prolaze kroz nekoliko stupnjeva razgradnje. Većina surfaktanata prvo se razgrađuje u heksadecen i trimetilamin u temperaturnom području od 100 do 220 °C. Istovremeno, mala količina molekula surfaktanata, koje su jače vezane za anorganske domaćine, razgrađuje se između 195 i 220 °C, mehanizmom sličnim toplinskoj razgradnji čistog surfaktanta pod istim eksperimentalnim uvjetima. Nedostaci kalciniranja su nerekiciranje surfaktanata i gubitak površinskih hidroksilnih

grupa. Također, metoda nije prikladna za toplinski nestabilne i osjetljive materijale, kao što su sulfidi i organski okviri [6].

3.1.1.2. Ekstrakcija superkritičnim fluidom

Ekstrakcija superkritičnim fluidom, najčešće ugljikovim dioksidom, CO₂ jedna je od metoda koja se koristi za sintezu adsorbensa, kao i za uklanjanje surfaktanata kao predložaka. Nadkritični fluidi imaju bolju topljivost od normalnih otapala, što ih čini učinkovitijima. Ovom metodom uspijeva se ukloniti 90% surfaktanta. Blagi uvjeti procesa ne utječu značajno na mezostrukture, a konačni produkti visoko su uređeni. Ove značajke, zajedno s dobrom topljivošću i fluidnošću, pokazuju da je ekstrakcija nadkritičnim fluidima idealna metoda za uklanjanje surfaktanata u većini mezostrukture s različitim komponentama i morfologijama [5].

3.1.1.3. Metode potpomognute mikrovalovima

Mikrovalna iradijacija fizikalna je metoda za uklanjanje strukturnih predložaka. Materijali osjetljivi na mikrovalove poput, NiO i aktivnog ugljena mogu brzo generirati visoke temperature, što omogućuje potpuno uklanjanje surfaktanata kao predložaka u vrlo kratkom vremenu od 10 do 30 minuta. Procesom kalciniranja za to bi bilo potrebno oko 10 sati. Jedna od većih prednosti mikrovalne iradijacije je brzo uklanjanje surfaktanta. U ovoj metodi potrebna je umjerena snaga grijanja, jer prevelika snaga može smanjiti pravilnost strukture mezoporoznih materijala i rezultirati taloženjem ugljika [5].

Mikrovalna digestija metoda je pomoću koje surfaktanti u mezoporama mogu biti potpuno uklonjeni. Proces je vrlo brz, traje samo 3 do 10 minuta, a narušavanje strukture je malo, oko 10%, niže nego kod kalciniranja gdje iznosi više od 20%. Produkti posjeduju visoko uređene mezostrukture, velike specifične površine i velike volumene pora. Ova metoda može biti primijenjena na različite porozne materijale (primjerice zeolite i makroporozne silikate s predloškom od polistirenskih nanosfera), osim na one koji se lako oksidiraju ili su osjetljivi na kiseline, poput organskih mreža i mezoporoznih titanija [6].

3.1.1.4. Ultraljubičasto zračenje

Sljedeća fizikalna metoda za uklanjanje surfaktanata kao strukturnih predložaka odnosi se na primjenu visokoenergetskog ultraljubičastog (UV) zračenja primjenjenom odgovarajuće lampe. Ultraljubičasto zračenje može razbiti C-C veze u organskim surfaktantima i razgraditi ih. Istovremeno, jaki oksidansi poput ozona (O_3) i kisikovih atoma (O), koji se generiraju ultraljubičastom ekscitacijom, mogu dodatno oksidirati organske spojeve radi uklanjanja surfaktanata.

Za razliku od kalciniranja, ovu metodu moguće je provesti već pri sobnoj temperaturi. Međutim, proces je vremenski zahtjevan i neučinkovit, što ovu metodu čini neprikladnom za primjenu u većem mjerilu [5].

3.1.1.5. Metoda potpomognuta ultrazvukom

Ultrazvučna tehnika za uklanjanje strukturnih predložaka temelji se na sonokemijskim principima, pri čemu molekule prolaze kroz kemijsku reakciju zbog primjene snažne ultrazvučne iradijacije s vrijednostima od 20 kHz do 10 MHz. Ova tehnika uključuje proces akustične kavitacije koja obuhvaća stvaranje, rast i raspad mjehuruća unutar tekućine pod djelovanjem izmjeničnog tlaka. Djelovanjem ultrazvučne iradijacije na tekućinu stvaraju se mjehurići. Njihovim raspadom oslobađa se akumulirana ultrazvučna energija. Navedena metoda provodi se pri nižim temperaturama u usporedbi s tradicionalnom metodom kalciniranja, čime se smanjuje mogućnost oštećenja materijala. Također, može učinkovito razgraditi organske predloške, ostavljajući iza sebe visokoporozne materijale velikih specifičnih površina. Međutim, postoje određena ograničenja ove tehnike, kao što su potreba za specijaliziranom opremom, kontrola procesnih uvjeta te potencijalni utjecaji na stabilnost mezoporoznih materijala tijekom obrade. Ultrazvučna tehnika predstavlja obećavajuću alternativu tradicionalnim metodama za uklanjanje strukturnih predložaka u sintezi naprednih materijala [7].

3.1.1.6. Obrada ozonom

Za generiranje ozona koriste se niskotlačne živine lampe koje emitiraju ultraljubičasto (UV) svjetlo s dva vrhunca u UV spektru, jedan na 254 nm s energijom od 472 kJ/mol i drugi na 185 nm

s energijom od 647 kJ/mol. Budući da su ove energije veće od energije veza u organskim spojevima kao što su C–H (413 kJ/mol), C–C (348 kJ/mol) i C–O (352 kJ/mol), UV zračenje može ukloniti predložak pri sobnoj temperaturi razbijanjem spomenutih veza u organskom predlošku. UV lampa je zaštićena kvarcnom cijevi, a obje su smještene u središtu reaktorske komore. Prolaskom zraka ili O₂ kroz komoru dolazi do fotolize molekula O₂ što rezultira stvaranjem ozona [6].

3.1.1.7. Tehnologija plazme

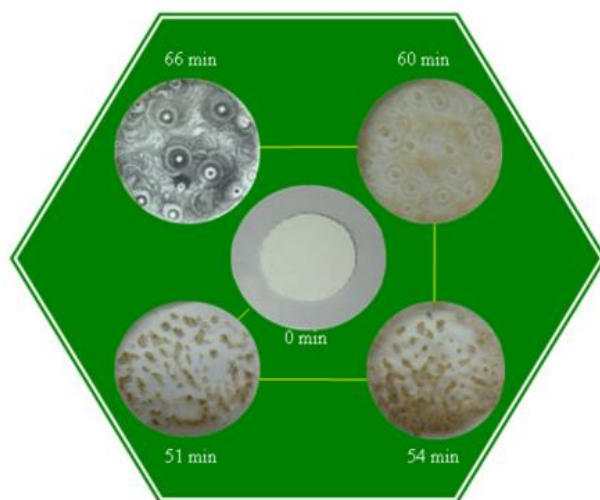
Plazma (engl. *plasma*, prema grč. *πλάσμα*: oblikovanje, tvorba) odnosi se na stanje ionizirane plinovite tvari koja uz neutralne atome i molekule sadrži jednak broj pozitivnih iona i slobodnih elektrona pa je ukupno električki neutralna. Plazma može biti djelomično ili potpuno ionizirani plin, koji se sastoji od elektrona, slobodnih radikala, pozitivno i negativno nabijenih iona, atoma i molekula u osnovnom ili pobuđenom stanju te fotona UV zračenja. Plazma se smatra četvrtim agregatnim stanjem. Za primjenu u istraživanjima plazmu je potrebno proizvesti, što se radi električnim izbijanjem (pražnjenjem) plina. Sastav plazme ovisi o plinu koji se koristi pri njenom stvaranju (npr. argon, helij, dušik, kisik, atmosferski zrak) te o pripadajućim kemijskim reakcijama.

Postoje različite vrste plazmi koje se koriste za uklanjanje strukturnih predložaka iz mezoporoznih silicijevih materijala, uključujući netermalnu plazmu, plazmu svjetlosnog pražnjenja te plazmu u otopini (visokonaponsko električno pražnjenje u otopini). Netermalna plazma ili hladna plazma učinkovita je metoda uklanjanja organskih molekula putem visoko oksidirajuće atmosfere već pri sobnoj temperaturi. Svjetlosno (radiofrekvencijsko) pražnjenje i dielektrično barijerno pražnjenje (izboj s dielektričnom barijerom, engl. *Dielectric Barrier Discharge*, DBD) dva su primjera netermalne plazme koji su korišteni za razgradnju predložaka iz zeolita i mezoporoznih silikatnih materijala.

Za proizvodnju i obradu katalizatora, svjetlosno pražnjenje koristi se kao netermalna plazma s visokom elektronskom temperaturom (104–105 K) i niskom temperaturom plina (čak i sobna temperatura), jer je energetski učinkovito i radi pri vrlo blagim uvjetima, skraćujući vrijeme obrade. Sustav se sastoji od dvije elektrode smještene u komori koja je ispunjena kisikom kao plazma-formirajućim plinom nakon evakuacije na manje od 1 Torra. Temperatura plazme

svjetlosnog pražnjenja može biti niža od 50 °C. Kako bi se spriječio ulazak finih čestica u vakuumsku pumpu, nekoliko kapi vode dodaje se uzorku SBA-15 prije početka uklanjanja predloška. Zatim se predložak razgrađuje zbog snažne interakcije između tokova aktivnih plazmičnih vrsta i površine SBA-15. Boja svjetlucanja određena je vrstom plina u cijevi. Plavo-ljubičasta boja uočava se u plazmi svjetlosnog pražnjenja jer je komora napunjena kisikom kao plazma-formirajućim plinom.

Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD) općenito se ubraja u tehnologije nisko temperaturne plazma oksidacije zbog mogućnosti rada pri sobnoj temperaturi i tlaku. Na slici 4 prikazani su uzorci nastali tijekom uklanjanja predloška primjenom DBD.



Slika 4. Uzorci nastali tijekom uklanjanja predloška primjenom DBD [9].

Plazma pojedinačnog izboja na izolatoru/dielektričnoj barijeri (SDBD) obećavajuća je tehnika koja je pokazala bolju učinkovitost pri uklanjanju predloška uz manje skupljanje strukture zbog povećane gustoće silanola [9].

3.1.2. Kemijske tehnike

3.1.2.1. Ekstrakcija otapalom

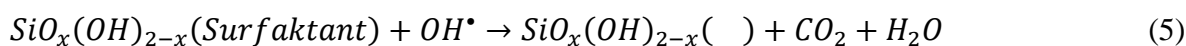
Ekstrakcija je blaga i učinkovita metoda za uklanjanje strukturnih predložaka i postizanje očekivane poroznosti bez značajnih utjecaja na osnovnu strukturu. Etanol ili tetrahidrofuran koriste se kao organski spojevi za ekstrakciju. Mala količina klorovodične kiseline dodaje se u

sredstvo za ekstrakciju kako bi se poboljšalo umrežavanje okvira i minimizirali učinci na mezostrukture.

U usporedbi s kalciniranjem, ekstrakcijom se u nekim slučajevima mogu dobiti silikatni materijali s većim veličinama pora. Također se može zadržati mnogo više površinskih hidroksilnih skupina, poboljšavajući hidrofilna svojstva i modificirajući reaktivnost kanala pora. Međutim, primjena ekstrakcije ograničena je činjenicom da surfaktanti ne mogu biti potpuno uklonjeni [4].

3.1.2.2. Kemijska oksidacija

Obrada s vodikovim peroksidom, H_2O_2 zasniva se na oksidaciji, pri čemu dolazi do razgradnje surfaktanta *in situ* stvaranjem OH^\bullet radikala. Fentonov oksidacijski proces često se primjenjuje za stvaranje OH^\bullet radikala u prisutnosti H_2O_2 i nekih metalnih iona, kao što su Ni, Fe, Bi, Cr i Zn. Obrada s H_2O_2 katalizirana Fe ionima primijenjena je za uklanjanje predloška iz MCM-41 silikata. Sljedeće reakcije pokazuju mehanizam uklanjanja predloška pomoću H_2O_2 kataliziran s Fe^{3+} i Fe^{2+} kationima. U reakciji (5), OH^\bullet radikali oksidiraju organski predložak zarobljen unutar strukture. Konačno se dobiva mezoporozni materijal, a kao produkti nastaju CO_2 i H_2O [6].



3.1.2.3. Obrada ionskom kapljevnom

Osnovna zamisao o primjeni ionske kapljevine za uklanjanje strukturnog predloška dolazi iz delignifikacije biomase. Kako bi se povećala dostupnost enzima za celulozu i poboljšao proces hidrolize, potrebno je ukloniti lignin kao organski polimer. Mehanizam uklanjanja predloška primjenom ionske kapljevine slijedi sljedeće korake: ionske kapljevine najprije reagiraju s vodikovim vezama između predloška i površine silanolnih skupina na mezoporoznim

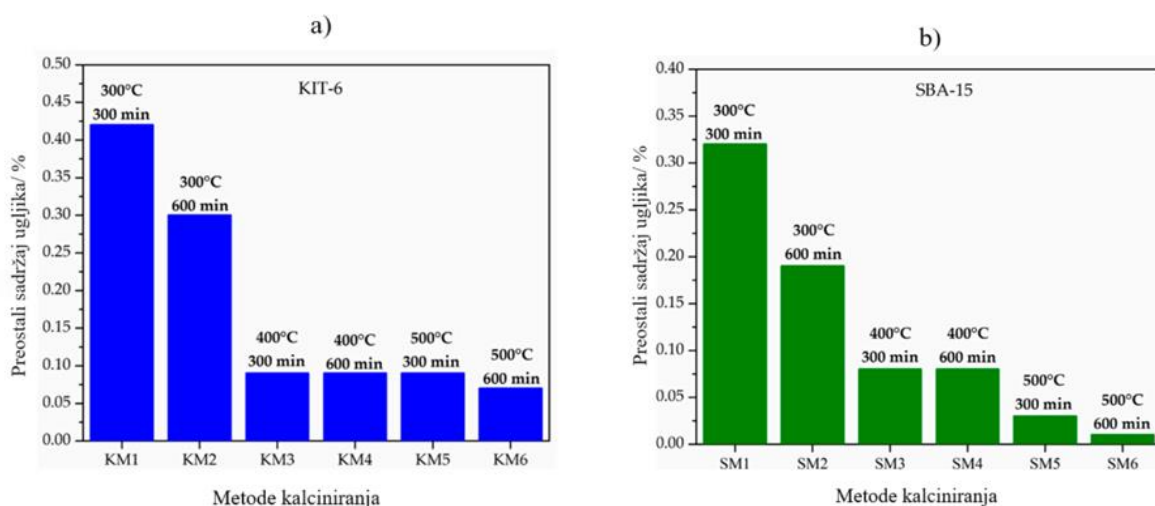
materijalima. Ioni ionske kapljavine okružuju molekule predloška i prekidaju te interakcije. Zatim se predložak odvaja od površine mezoporoznog materijala i otapa u ionskoj kapljavini. Jedna od glavnih prednosti ove metode je uklanjanje predloška pri nižoj temperaturi u usporedbi s kalciniranjem, čime se smanjuje rizik od oštećenja strukture materijala. Također, postoji mogućnost ponovne uporabe ionske kapljavine i predložaka. Nedostaci ove metode su složenost sinteze, potencijalna toksičnost, visoki troškovi te potreba za naknadnim pročišćavanjima [10].

3.2. Pregled tehnika uklanjanja strukturnih predložaka pri sintezi silicijevih materijala

3.2.1. Fizikalne tehnike uklanjanja strukturnih predložaka prilikom sinteze silicijevih materijala

3.2.1.1. Kalciniranje

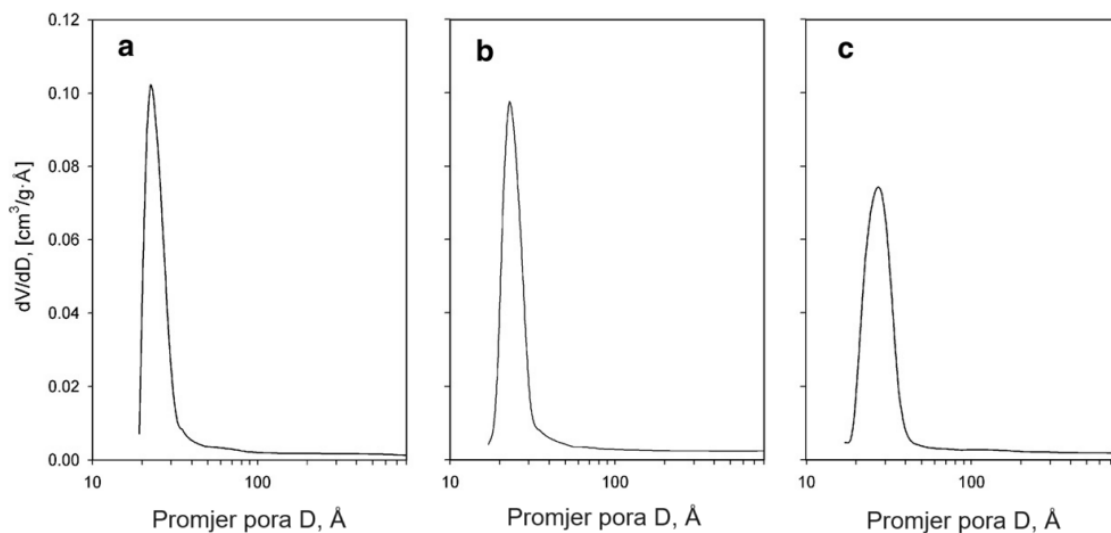
Kao što je već spomenuto, kalciniranje je poznata i često primjenjivana tehnika uklanjanja strukturnih predložaka. Basso i suradnici [11] istražili su utjecaj temperature i vremena kalciniranja na sadržaj ugljika, silanolnih skupina te na fizičke značajke SBA-15 i KIT-6 materijala.



Slika 5. Preostali sadržaj ugljika u: a) KIT-6 materijalu, b) SBA-15 materijalu nakon kalciniranja [11].

Kao što je prikazano na slici 5 b, pri temperaturi od 300 °C, preostali sadržaj ugljika nakon 300 minuta bio je 0,32%, a nakon 600 minuta 19% u SBA-15 materijalu. U KIT-6 materijalu, preostali sadržaj ugljika bio je 0,42% nakon 300 minuta te 0,30% nakon 600 minuta (slika 5.a)). S povećanjem temperature na 400 i 500 °C, uočena je manja razlika u količini ugljika nakon 300 i 600 minuta za oba materijala. Materijal SBA-15 imao je najveću specifičnu površinu (S_{BET}) pri kalciniranju na 400 °C tijekom 300 minuta. Vrijednost specifične površine smanjivala se s povećanjem temperature kalciniranja na 500 °C, a povećanje vremena kalciniranja na toj temperaturi vrlo malo je smanjilo specifičnu površinu SBA-15 zbog dehidroksilacije materijala. Promjer pora i ukupni volumen pora (V_T) slijedili su isti trend, dosegnuvši svoje maksimalne vrijednosti od 0,9 nm i 1,69 cm³ g⁻¹, nakon 3000 minuta kalciniranja pri 500 °C. Najveća debljina stijenki od 5,0 nm bila je pri 400 °C tijekom 600 minuta kalciniranja. Što se tiče KIT-6 materijala, najveću specifičnu površinu postigao je pri 500 °C tijekom 300 minuta, dok je daljnje povećanje vremena kalciniranja smanjilo njegovu specifičnu površinu. KIT-6 je imao najveći volumen pora i debljinu stijenki pri 500 °C tijekom 300 minuta kalciniranja, dok je najveći promjer pora imao pri nižoj temperaturi od 400 °C tijekom 600 minuta kalciniranja. Utvrđeno je da se više silanolnih skupina očuva pri temperaturi od 300 °C tijekom 300 minuta, nego pri kalciniranju na 400 °C. Ipak, kalciniranje na 300 °C rezultiralo je malim volumenom pora. Iako se predložak potpuno uklanja kalciniranjem, ova metoda ima i neke nedostatke. Organski predložak ne može se ponovno koristiti nakon kalciniranja. Također, potrebna je visoka temperatura i dugo vrijeme za uklanjanje predloška. Tijekom kalciniranja nastaju neugodni mirisi, otrovni i štetni plinovi, što dovodi do onečišćenja okoliša. Očuvanje velikog broja površinskih silanolnih skupina ključno je za funkcionalizaciju mezoporoznih silikatnih materijala za željenu primjenu. Tijekom kalciniranja broj površinskih silanolnih skupina smanjuje se zbog dehidroksilacije pri višim temperaturama tijekom duljeg vremena, a uočeno je i značajno strukturno skupljanje, što rezultira uništenjem mikroporoznosti. Također, kalciniranje može biti potpomognuto katalitičkom obradom predloška. Katalitičko uklanjanje predloška tehnika je u kojoj metal djeluje kao katalizator za oksidativno uklanjanje molekula surfaktanta tijekom procesa kalciniranja. Temperatura kalciniranja u ovom procesu niža je od uobičajene temperature kalciniranja. Metali se dodaju u jednom koraku ili zasebno pomoću impregnacije. Prednost ove tehnike je značajno smanjenje temperature kalciniranja. Ovu metodu koristili su Krawiec i suradnici [12] za pripremu Pt/MC-41 i Pt/SBA-15. Temperatura i vrijeme kalciniranja iznosili su 450 °C i 5 sati. Uočili su da je ugradnja Pt u pore

SBA-15 bila manje uspješna u usporedbi s MCM-41 zbog dugog vremena potrebnog za sintezu SBA-15 (28 sati). Tijekom dugotrajne sinteze, došlo je do difuzije prekursora metala iz toluena u smjesu etanola i vode, kao rezultat hidrolize tetraetil ortosilikata (TEOS). Specifična površina uzorka SBA-15 s masenim udjelom Pt od 1 % (1 % Pt/SBA-15) iznosila je $825 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dok je specifična površina SBA-15 bez metala iznosila $786 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Drugi metali poput Pd i V_2O_5 također su korišteni u ovoj metodi. Preostali sadržaj ugljika nakon kalciniranja još je jedan nedostatak koji zahtijeva daljnju obradu, npr. u struji kisika (O_2) ili vodika (H_2) kako bi se uklonio ugljik s površine silike [12]. Goworek i suradnici [13] pokušali su ukloniti surfaktante iz MCM-41 koristeći obradu strujom H_2 u temperaturnom području od 110 do $250 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 15 sati. Elementarna analiza pokazala je da se količine ugljikovodičnih vrsta i dušikovih spojeva značajno smanjuju povećanjem temperature na $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Kalcinirani MCM-41 u O_2 i MCM-41 obrađeni strujom H_2 pri $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pokazali su gotovo iste rezultate. Specifična površina uzorka kalciniranog na 550°C tijekom 8 sati iznosila je $1126 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a volumen pora $1,07 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, dok je uzorak obrađen strujom vodika na $250 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 15 sati imao specifičnu površinu od $1169 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a volumen pora $1,10 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ [13].



Slika 6. Raspodjela veličina pora za uzorke nakon uklanjanja strukturnog predloška: a) MCM-41(250), b) MCM-41-OX i c) MCM-41-EX [13].

Grafički prikazi na slici 6 prikazuju raspodjele veličina pora za različite uzorke MCM-41: na slici 6 a) prikazan je uzorak MCM-41 zagrijan na $250 \text{ }^\circ\text{C}$ u struji H_2 , na slici 6 b) uzorak MCM-41

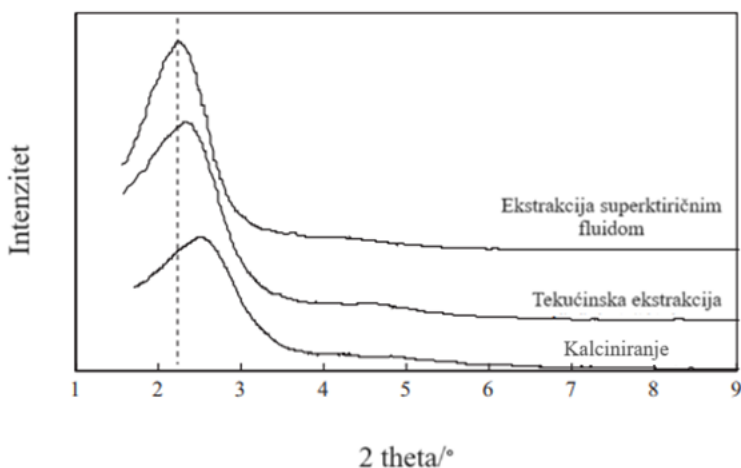
kalciniran u pari O_2 i na slici 6 c) uzorak MCM-41 nakon provedene ekstrakcije. Raspodjele veličina pora za kalcinirani uzorak i uzorak obrađen u struji u H_2 gotovo su identične. Uske raspodjele veličina pora za ove uzorke ukazuju na ujednačenost veličina pora. Međutim, u slučaju ekstrahiranog uzorka, raspodjela je nešto šira, što ukazuje na manju ujednačenost dimenzija pora [13].

3.2.1.2. Superkrična CO_2 ekstrakcija (SC- CO_2)

Van Grieken i suradnici [14] ekstrahirali su neionski surfaktant iz SBA-15 materijala koristeći ekstrakciju superkričnim CO_2 u prisutnosti i odsutnosti etanola kao pomoćnog otapala pri različitim tlakovima i temperaturama u rasponu od $60\text{ }^\circ\text{C}$ do $110\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 24 sata. Rezultati su pokazali da je optimalna učinkovitost uklanjanja od 79% postignuta primjenom superkričnog CO_2 pri $90\text{ }^\circ\text{C}$ i 14,19 MPa dok je učinkovitost smanjena na 76% s povećanjem temperature na $110\text{ }^\circ\text{C}$ pri 21,28 MPa zbog niže gustoće superkričnog CO_2 . Veća učinkovitost ekstrakcije može se postići korištenjem superkričnog CO_2 u usporedbi s metodom ekstrakcije etanolom s ukupnom učinkovitošću uklanjanja od 74%. Simetrični triblok kopolimer Pluronic P123 (poli(etilen oksid) (PEO) i poli(propilen oksid) (PPO) u alternativnom linearnom nizu, PEO-PPO-PEO) često se koristi kao strukturni predložak pri sintezi mezoporoznih materijala. Nađeno je da je uklanjanje P123 kopolimera iz SBA-15 poboljšano dodatkom etanola kao pomoćnog otapala, pri čemu se učinkovitost njegovog uklanjanja povećava na 81% pri $90\text{ }^\circ\text{C}$ i 13,17 MPa. Međutim, izuzetno je važno pronalaženje optimalnih eksperimentalnih uvjeta, što nije uzeto u obzir u radu van Griekena i suradnika. Proizlazi da su temperatura, tlak, vrijeme ekstrakcije i vrsta pomoćnog otapala, protoci tekućeg CO_2 i pomoćnog otapala važni čimbenici koji utječu na učinkovitost uklanjanja predloška. Kada se ova tehnika koristila bez dodavanja pomoćnog otapala, kationski surfaktant nije bio uklonjen iz MCM-41, dok se ekstrakcija superkričnim CO_2 pokazala učinkovitom metodom uklanjanja P123 kopolimera iz SBA-15, unatoč dugom vremenu reakcije (24 h) [14].

Ekstrahirani organski predložak može se regenerirati i ponovno koristiti. Posebno je potrebno naglasiti da dodavanje pomoćnih otapala dovodi do povećanja učinkovitost uklanjanja predloška u usporedbi s ekstrakcijom samo sa superkričnim CO_2 , tj. dodavanje kootapala poboljšava učinkovitost procesa ekstrakcije. Superkrični uvjeti olakšavaju prijenos i desorpciju predložaka putem unutarnje i vanjske difuzije u mezoporama materijala zbog niske viskoznosti i visoke difuzivnosti tijekom superkrične ekstrakcije [6].

Huang i suradnici [15] koristili su ekstrakciju superkritičnim CO₂ modificiranu s etanolom za ekstrakciju kationskih surfaktantskih predložaka poput cetiltrimetilamonijevog bromida (CTABr) iz MCM-41, MCM-48 i SBA-3 te cetiltrietilamonijevog bromida (CTEABr) iz SBA-1. Njihovi rezultati pokazali su najveću učinkovitost uklanjanja predloška od 95% za svježe sintetizirani SBA-3, a slijede svježe sintetizirani MCM-48, SBA-1 i MCM-41 s učinkovitostima od 93%, 88% i 78%. Međutim, nađeno je da nakon uklanjanja predloška dolazi do narušavanja mezoporoznog okvira svježe sintetiziranog MCM-48. Navedeni autori proveli su postupak sušenja pod vakuumom tijekom 14 sati kako bi poboljšali stabilnost mezoporozne strukture materijala. Iako su sušeni svježe sintetizirani materijali pokazali bolje uređene mezoporozne strukture i bili stabilni nakon uklanjanja predloška, učinkovitost uklanjanja predloška bila je smanjena [15].

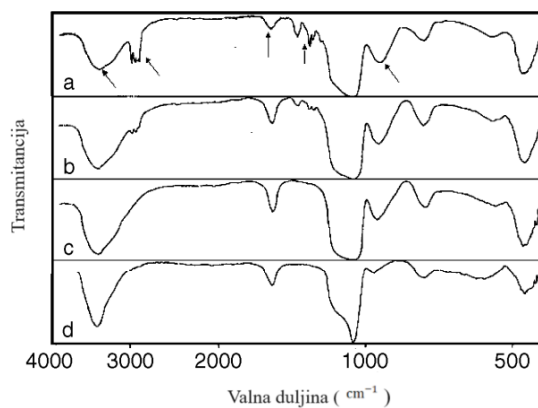


Slika 7. Rendgenski (XRD) difraktogrami za tri heksagonalna mezoporozna silicijeva materijala [15].

Na slici 7 može se vidjeti da sva tri uzorka pokazuju slične difraktograme, međutim uzorak ekstrahiran superkritičnim fluidom poprimio je oštiji pik, što ukazuje da je jako uređena mezoporozna struktura heksagonalnog mezoporoznog silicijeva materijala savršeno očuvana nakon ekstrakcije superkritičnim fluidom rezultirajući u poboljšanoj mezoporoznosti u usporedbi s prethodna dva slučaja. Može se zaključiti da nije jednostavno provoditi ekstrakciju superkritičnim CO₂ zbog ograničenja opreme i poteškoća pri postizanju odgovarajuće temperature, tlaka i protoka CO₂ [15].

3.2.1.3. Mikrovalna digestija

Tian i suradnici [16] prvi su primijenili mikrovalnu digestiju za uklanjanje surfaktanata. To je postignuto na primjeru SBA-15 stavljanjem sintetiziranog uzorka i odgovarajuće količine HNO_3 i H_2O_2 u reaktor. Trenutna visoka temperatura od otprilike $200\text{ }^\circ\text{C}$ i tlak od otprilike $1,3\text{ MPa}$ generirani mikrovalnim zračenjem olakšali su oksidaciju surfaktanata pomoću HNO_3 i H_2O_2 . Na taj način moguće je potpuno ukloniti surfaktante iz mezopora. Slika 8 prikazuje infracrvene transmisijske spektre uzoraka SBA-15 za: a) svježe sintetiziran uzorak, b) nakon ekstrakcije etanolom pri $78\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 24 h, c) nakon mikrovalne digestije tijekom 2 minute i d) nakon termičkog kalciniranja pri $550\text{ }^\circ\text{C}$. Široka vrpca oko 3400 cm^{-1} pojavljuje se kod svih uzoraka, što je djelomično uzrokovano O–H vibracijskim načinom rastezanja adsorbiranih molekula vode, čiji je vibracijski način savijanja odgovoran za vrpcu zabilježenu pri 1630 cm^{-1} . Nekoliko infracrvenih apsorpcijskih vrpca oko $2850\text{--}3000$ i $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ prikazanih u spektrima a) i b) može se pripisati C–H vibracijama rastezanja i savijanja predloška P123, dok su u spektrima c) i d) ove apsorpcijske vrpce gotovo neprimjetne. To ukazuje na učinkovito uklanjanje organskog predloška termičkim kalciniranjem i mikrovalnom digestijom, dok je etanolna ekstrakcija dovela do djelomičnog uklanjanja predloška [16].



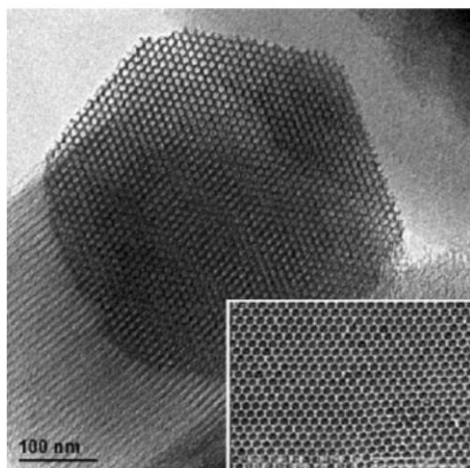
Slika 9. Transmisijski spektri uzoraka SBA-15: a) svježe sintetiziran, b) nakon ekstrakcije etanolom pri $78\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 24 h, c) nakon mikrovalne digestije tijekom 2 minute i d) nakon termičkog kalciniranja na $550\text{ }^\circ\text{C}$ [16].

U tablici 2 dana je usporedba specifičnih površina, volumena pora i promjera pora utvrđenih Barrett-Joyner-Halendeovim (BJH) modelom mikrovalno digestiranog i kalciniranog uzorka. Možemo se uočiti da mikrovalno digestirani uzorak pokazuje manje strukturno skupljanje i bolju strukturnu kvalitetu u usporedbi s kalciniranim uzorkom.

Tablica 2. Usporedba fizičkih značajki uzorka SBA-15 nakon mikrovalne digestije i termičkog kalciniranja [16].

Uzorak	Metoda	Specifična površina/m ² g ⁻¹	Volumen pora/cm ³ g ⁻¹	Promjer pora/nm
SBA-15	Mikrovalna digestija	853,5	1,41	8,8
SBA-15	Termičko kalciniranje	679,2	1,51	7,8

Na slici 9 prikazani su rezultati transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) uzorka SBA-15 nakon mikrovalne digestije, pri čemu su uočeni dobro uređeni heksagonalni nizovi mezopora, a odgovarajuća morfologija je bila ista kao kod uobičajenog svježe sintetiziranog SBA-15 materijala. To ukazuje da spomenuta metoda ne dovodi do narušavanja strukture sintetiziranog materijala.



Slika 9. TEM prikaz digestiranog SBA-15 materijala [16].

Mikrovalna digestija može se primijeniti i na druge silicijeve porozne materijale, kao što su mezoporozni praškovi, mezoporozni filmovi i makro-mezoporozne membrane [16].

3.2.1.4. Ultrazvučna obrada (ultrasonikacija)

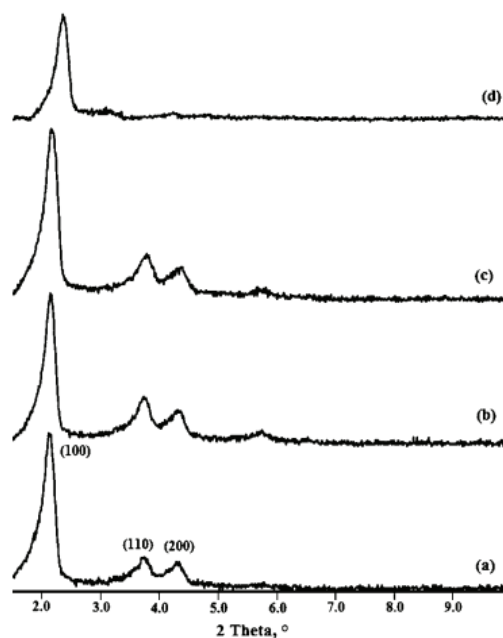
Ultrazvučna obrada također se primjenjuje za uklanjanje predloška iz pora mezoporoznih materijala. Ultrazvučnu obradu kao metodu uklanjanje predloška iz MCM-41 uzorka prvi su put koristili znanstvenici Jabariyan i Zanjanchi [7]. Oni su optimizirali uvjete uklanjanja predloška, kao što su vrijeme sonikacije i temperatura, uz primjenu etanola. Rezultati su pokazali da se karakteristične vrijednosti specifične površine i volumena pora povećavaju s povećanjem vremena sonikacije i temperature unutar ispitivanih radnih uvjeta. Dulje vrijeme sonikacije rezultiralo je blagim smanjenjem specifične površine zbog blagog uništenja mezoporozne strukture MCM-41. U tablici 3 prikazane su vrijednosti specifičnih površina i volumena pora nakon sonikacije u metanolu kao otapalu pri 40 °C nakon 15 minuta, koju su uspoređene s karakterističnim vrijednostima dobivenim nakon termičkog kalciniranja.

Tablica 3. Usporedba fizičkih značajki uzoraka MCM-41 nakon sonikacije (MCM-41 (US1), MCM-41 (US2)) te nakon termičkog kalciniranja (MCM-41 (C-550)) [7].

Uzorak	Specifična površina/m ² g ⁻¹	Volumen pora/cm ³ g ⁻¹
MCM-41 (1)	811	0,288
MCM-41 (US1)	1215	0,432
MCM-41 (US2)	1320	0,470
MCM-41 (C-550)	1276	0,454

Uzorak MCM-41 (1) nije bio podvrgnut ultrazvučnom zračenju, ali se nalazio u otopini metanola pri 40 °C. Taj postupak rezultirao je djelomičnim uklanjanjem predloška. Ultrazvučnim zračenjem uzorka pri 40 °C tijekom 15 minuta specifična površina porasla je od 811 m² g⁻¹ do 1215 m² g⁻¹. Ponavljanjem ovog postupka sljedećih 15 minuta specifična površina porasla je na vrijednost od 1320 m² g⁻¹, što je veća vrijednost od specifične površine uzorka MCM-41 (C-550) izloženog

kalciniranju. To potvrđuje učinkovitost opisane metode za uklanjanje predloška iz svježe sintetiziranog MCM-41 [17].



Slika 10. XRD difraktogrami MCM-41 uzoraka: a) MCM-41, b) MCM-41 (US1), c) MCM-41 (US2), d) MCM-41 (C-550) [17].

Rendgenski difraktogrami pokazali su da su uređene mezoporozne strukture sačuvane u svim sonificiranim uzorcima (slika 10). Međutim, slabije refleksije koje odgovaraju ravninama (110) i (200) jedva su vidljive u uzorku kalciniranog MCM-41 (C-550). Često nestajanje ovih slabih refleksija pripisano je poremećenom rasporedu mezokanala MCM-41 uzoraka podvrgnutih kalciniranju. Mali pomak glavnog difrakcijskog vrha prema višoj 2θ vrijednosti za MCM-41 (C-550) može se pripisati skupljanju uzorka do kojeg dolazi uslijed uklanjanja strukturnog predloška kalciniranjem.

Ultrasonikacija pokazala se učinkovitom tehnikom uklanjanja P123 iz $\text{PrSO}_3\text{H-SBA-15}$ prema Pirezu i suradnicima [18]. Međutim, u slučaju čistog SBA-15, postojala je velika razlika između postotka uklonjenog P123 ultrazvučnim zračenjem i ekstrakcijom refluksom. Ultrazvučna obrada nije bila učinkovita pri uklanjanju predloška iz sintetiziranog SBA-15 u metanolu, pri čemu je uklonjeno samo 43% predloška, dok je refluksnom ekstrakcijom postignuto 90%-tno uklanjanje predloška. To ukazuje da je neophodna toplinska aktivacija za savladavanje vodikovih veza

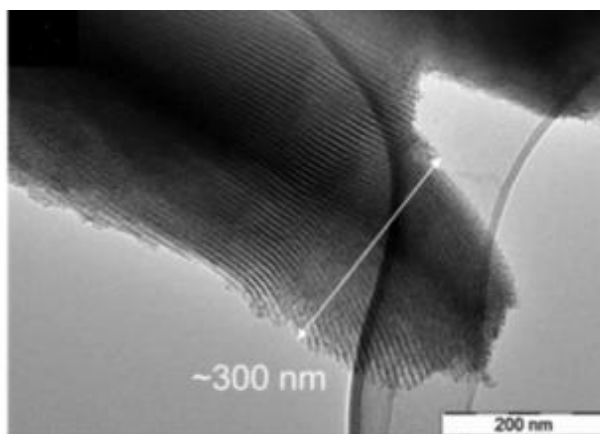
između predloška P123 i izoliranih silanolnih skupina ili da bi se ultrazvučno zračenje moglo provoditi na umjerenoj temperaturi, od npr. 60 °C.

S druge strane, predložak je učinkovitije uklonjen iz PrSO₃H-SBA-15 ultrazvučnim zračenjem u usporedbi s ekstrakcijom otapalom. Rezultati su pokazali da je metanol učinkovitiji za uklanjanje predloška u usporedbi s drugim ispitivanim otapalima. Nakon drugog refluksa s metanolom uklonjeno je oko 89% predloška, što je potvrđeno termogravimetrijskom analizom (TGA) pri temperaturama između 150 i 350 °C. Korištenje refluksa za ekstrakciju predloška zahtijevalo je dugo vrijeme od oko 24 sata uz snagu od 3600 W. Stoga je u nastavku istraživanje korišten metanol prilikom ultrazvučnog zračenja. Dobiveni su zanimljivi rezultati jer je predložak učinkovito uklonjen iz pora unutar 5 minuta pri sobnoj temperaturi koristeći ultrazvučno zračenje uz potrošnju oko 3 W. Navedeni rezultati ukazuju da je ultrazvučno potpomognuta obrada učinkovita metoda usporediva s SC-CO₂ i mikrovalnim metodam [18]. Jedna od značajnih prednosti ultrazvučno potpomognute obrade očituje se u činjenici da je moguće regenerirati predložak po završetku procesa uklanjanja predloška [6].

3.2.1.5. Obrada ozonom

Keene i suradnici [19] prvi su upotrijebili obradu ozonom za uklanjanje surfaktanta iz MCM-41 uzorka. U njihovom istraživanju ozon je generiran pomoću jednostavne UV lampe iz atmosferskog O₂ pri sobnoj temperaturi (iako je temperatura unutar pora MCM-41 bila viša). Rezultati infracrvene apsorpcijske spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i termogravimetrijske analize (TGA) pokazali su da se predložak može učinkovito ukloniti iz MCM-41 materijala. Međutim, vrijeme reakcije bilo je dugo, oko 24 sata, a na kraju procesa nastao je CO₂. Kasnije, zbog nemogućnosti podešavanja količine generiranog ozona i dugog vremena reakcije zbog niske koncentracije ozona, umjesto UV lampe koristili su generator ozona. Kako bi smanjili vrijeme reakcije, ozon je generiran metodom električnog pražnjenja. Rezultati su pokazali da je većina CTABr surfaktanata uklonjena nakon 14 sati iz MCM-41 materijala s velikom specifičnom površinom od 1019 m² g⁻¹ i promjerom pora od 2,7 nm te s postotkom ugljika od 5,52%. Međutim, struktura MCM-41 urušena je kada je vrijeme ozonacije povećano na 26 sati. Također je uočeno da se učinkovitost uklanjanja predloška smanjuje ako je vrijeme ozonacije manje od 14 sati [19].

Joshi i suradnici [20] koristili su obradu ozonom za uklanjanje P123 iz sintetiziranog SBA-15 pri 80 °C tijekom 120 minuta. Rezultati su pokazali da SBA-15 obrađen ozonom ima specifičnu površinu od 711 m² g⁻¹, što je usporedivo s kalciniranim SBA-15 (749 m² g⁻¹). Također, vrijednosti promjera pora i volumena pora za SBA-15 nakon obrade ozonom bile su veće nego kod kalciniranog SBA-15 materijala. Preostale vrijednosti ugljika za SBA-15 obrađenog ozonom i kalciniranjem iznosile su 3% odnosno 0,5%. Kao što je prikazano u infracrvenim spektroskopskim spektrima, intenzitet C–H vibracijskih veza značajno je smanjen nakon ozonacije, što ukazuje na uklanjanje P123 kopolimera iz SBA-15. Slika 12. transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) pokazuje da je SBA-15 tretiran ozonom visoko uređena struktura.



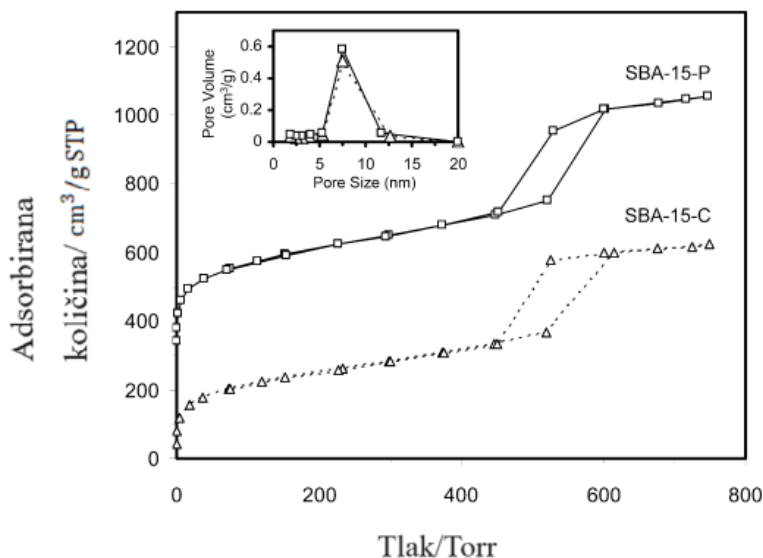
Slika 11. TEM prikaz SBA-15 uzorka izloženog ozonaciji [20].

Glavni nedostaci metode su nemogućnost ponovne upotrebe organskih predložaka i nastajanje toksičnih plinova koji onečišćuju okoliša [20].

3.2.1.6. Tehnologija plazme

Tijekom uklanjanja strukturnog predloška plazmom svjetlosnog pražnjenja opisanog u radu Yuana i suradnika [8] svježe sintetizirani SBA-15 uzorak bio je postavljen u kvarcnu lađicu smještenu u pozitivnoj koloni plazma komore. Temperatura plazme svjetlosnog pražnjenja iznosila je manje od 50 °C. Prije svakog postupka obrade dodano je nekoliko kapi deionizirane vode na uzorak s ciljem sprječavanja zahvaćanja finih čestica usisnom pumpom. Komora je evakuirana na manje od 133,32 Pa, zatim napunjena kisikom kao plazmogenim plinom do tlaka od 400 Pa. Svako trajanje obrade plazmom iznosilo je 10 minuta, a svaki uzorak je izložen djelovanju plazme do 12

puta. Rezultati elementarne analize uzoraka na koje je primijenjena opisana metoda uklanjanja predložka pokazali su da je sav sadržaj ugljika u SBA-15 predložku uklonjen svjetlosnim pražnjenjem (SBA-15-GD) tijekom 120 minuta, dok je kod kalciniranja (SBA-15-C) pri 550 °C tijekom 5 sati pri brzini zagrijavanja od 1,75 °C min⁻¹ iznosio 1,28% i 0,3%. Takvi rezultati ukazuju da je uklanjanje predložka metodom plazme svjetlosnog pražnjenja puno učinkovitije nego metodom kalciniranja.



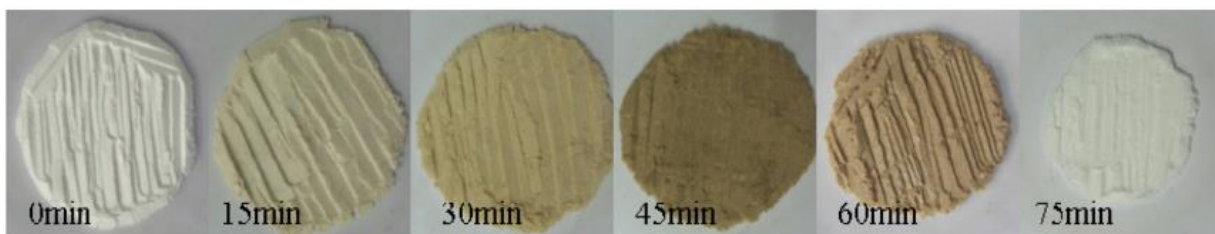
Slika 12. Dušikove (N₂) adsorpcijsko-desorpcijske izoterme uzoraka i raspodjele veličina pora prema BJH modelu za uzorke SBA-15-C (Δ), SBA-15-P (□) pri -196 °C [8].

Rezultati pokazuju tipične krivulje adsorpcije tipa IV s histerezom, što je karakteristično za visokokvalitetni SBA-15 i slično ranije objavljenim rezultatima.

Tablica 4. Usporedba fizičkih značajki uzoraka SBA-15 nakon izloženosti svjetlosnom pražnjenju (SBA-15-GD) i nakon kalciniranja (SBA-15-C) [8]

Uzorak	Specifična površina/m ² g ⁻¹	Volumen pora/cm ³ g ⁻¹
SBA-15-GD	1025	1,17
SBA-15-C	827	0,96

Na temelju dobivenih rezultata nađeno je da uzorak izložen plazmi svjetlosnog pražnjenja, SBA-15-GD ima veću specifičnu površinu od $1025 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ u usporedbi s kalciniranim SBA-15-C uzorkom sa specifičnom površinom od $827 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Također, SBA-15-GD uzorak ima i veći volumen pora od $1,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ u usporedbi s volumenom pora kalciniranog uzorka SBA-15-C od $0,96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Može se zaključiti da je primjenom plazme svjetlosnog pražnjenja uklonjeno približno 94,8% predloška, međutim vrijeme izlaganja je prilično dugo i Liu i suradnici [21] koristili su dielektričnu barijernu plazmu kao metodu uklanjanja strukturnog predloška. Slika 13 prikazuje promjene boje uzorka MCM-41 tijekom uklanjanja predloška.

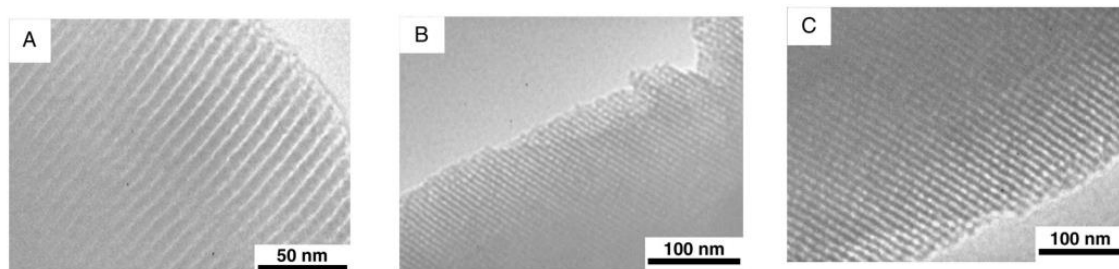


Slika 13. Promjena boje uzorka tijekom uklanjanja strukturnog predloška primjenom dielektrične barijerne plazme [21].

Tijekom uklanjanja predloška iz uzorka MCM-41 korištenjem dielektričnog barijernog pražnjenja primijećene su izražene promjene boje uzorka. Prva slika s lijeva prikazuje svježe sintetizirani MCM-41, koji je bijele boje. Nakon pokretanja plazme, uzorak brzo postaje svijetlo žut, što ukazuje na reakciju između organskog predloška i plazma vrsta. Nakon otprilike 30 minuta uzorak poprima žutu boju, a zatim nakon otprilike 45 minuta postaje smeđe-žut. Nakon 60 minuta uzorak poprima smeđu boju. Nakon otprilike 75 minuta uzorak ponovno postaje bijel, što ukazuje na završetak uklanjanja predloška.

Rezultati istraživanja pokazuju smanjenje intenziteta vrpce Si–OH savijanja nakon kalciniranja zahvaljujući dehidroksilaciji pri višim temperaturama tijekom produženog vremena djelovanja. Proučavanje mehanizma uklanjanja predložaka pod djelovanjem dielektrične barijerne plazme nije jednostavno zbog složenih reakcija između aktivnih vrsta plazme i molekula predložaka. Elektroni igraju ključnu ulogu u disocijaciji molekula predložaka. Energizirano bombardiranje elektrona može razgraditi molekule predložaka, proizvodeći tijekom procesa plinove poput H_2 i metana [21].

Pootawang i suradnici [22] istraživali su utjecaj promjene pH vrijednosti i vremena pražnjenja tijekom procesa uklanjanja predložka metodom plazme u otopini. Nađeno je da obje varijable imaju važnu ulogu tijekom metode plazme u vodenoj otopini. Međutim, nisu utjecale na mezoporne značajke mezoporoznog silicijevog materijala, što su potvrdili rezultati XRD i TEM analiza.



Slika 14. Rezultati TEM analiza uzoraka za vrijeme pražnjenja od 15 minuta pri različitim pH vrijednostima: A) pH=3, B) pH=7, C) pH=11 [22].

Intenziteti aktivnih vrsta tijekom pražnjenja pri pH= 3 i pH= 11 bili su viši nego pri pH= 7 te su pokazivali tendenciju povećanja se s povećanjem vremena pražnjenja. Specifična površina nakon pražnjenja pri pH 3 tijekom 15 minuta bila je najveća, što su potvrdili rezultati optičke emisijske spektroskopije. Zaključeno je da kod primjene metode plazme u otopini važan utjecaj imaju parametri instrumenta, poput primijenjenog napona i razmaka između elektroda te parametri kao što su pH vrijednost otopine i vrijeme pražnjenja [22].

3.2.2. Kemijske tehnike uklanjanja strukturnih predložaka prilikom sinteze silicijevih materijala

3.2.2.1. Ekstrakcija otapalom

Ekstrakcija otapalom uobičajena je metoda za uklanjanje predložaka. De Ávila i suradnici [23] koristili su različita otapala, poput vode, acetonitrila, diklormetana, etanola, acetona i metanola za uklanjanje predložaka iz pora SBA-15.

Tablica 5. Rezultati termogravimetrijskih analiza uzorka SBA-15 nakon ekstrakcije s odgovarajućim otapalom [23]

Otapalo	Bez ekstrakcije	Voda			Etanol			Aceton			Metanol		
Vrijeme/h	-	48	24	6	48	24	6	48	24	6	48	24	6
% P123	42,9	35,9	41,9	42,1	15,6	17,1	18,0	13,4	14,5	16,2	11,9	12,5	10,9

U tablici 4 navedeni su rezultati termogravimetrijskih analiza uzorka SBA-15 nakon ekstrakcije predloška primjenom odgovarajućeg otapala. Može se uočiti da voda najmanje utječe na predložak te da je ekstrakcija najučinkovitija nakon 48 sati. Metanol pokazuje najbolje rezultate u usporedbi s ostalim otapalima, a najbolji rezultat daje nakon 6 sati kad preostaje samo 10,9% predloška.

Tablica 6. Parametri dobiveni iz profila izoterme adsorpcije N₂ i raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutovima (SAXS) [23].

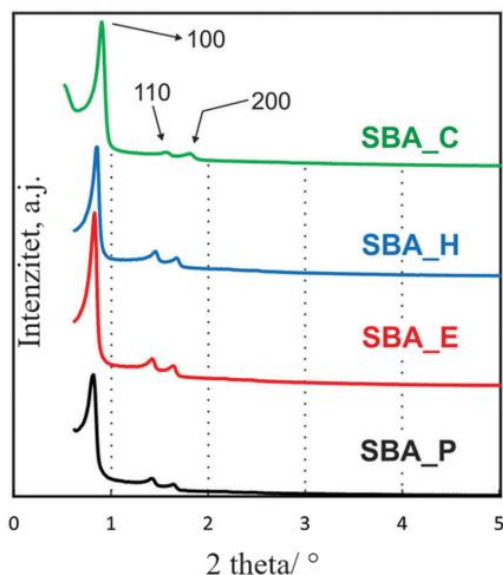
Otapalo	Specifična površina/m ² g ⁻¹	Volumen pora/cm ³ g ⁻¹	Promjer pora/nm
-	476	0,757	9,5
Voda	488	0,761	9,5
Etanol	545	0,856	13,7
Aceton	689	0,989	15,1
Metanol	703	0,995	15,2

U tablici 5 prikazane su vrijednosti specifičnih površina, volumena i veličina pora. Može se zaključiti da metanol kao otapalo pokazuje najbolje rezultate zbog najvećih vrijednosti svih navedenih veličina [23].

Chun i suradnici [24] koristili su nekoliko otapala, kao što su metanol, etanol, acetone, n-heksan i izopropanol za ekstrakciju Plurona F-127. Utvrđeno je da je upotrebom metanola kao otapala za ekstrakciju postignuta najveća učinkovitost od 78,8%. Navedeni rezultati ukazuju da je metanol najučinkovitiji za uklanjanje predložaka u usporedbi s ostalim polariziranim i nepolariziranim otapalima. Za generiranje mezopora i mikropora u SBA-15, Schüth i suradnici [25] koristili su H_2SO_4 pod refluksom pri 95 °C tijekom 24 sata kako bi djelomično uklonili P123 kopolimer iz svježeg sintetiziranog SBA-15, nakon čega su ga kalcinirali kako bi razgradili uključene polietilenske oksidne lance u silikatnoj matrici i stvorili mikropore. Autori su pokazali da je razgradnja etera sumpornom kiselinom pri vrlo niskim temperaturama rezultirala nastajanjem mezo- i mikropora uslijed uklanjanja PO grupa. Nakon termičke obrade na zraku pri 200 °C s ciljem nastajanja mikropora, moguće je uništiti EO lance koji su manje pristupačni djelovanju kiseline. Međutim, proces je dugotrajan i zahtijeva dvije faze uklanjanja predložaka iz svježeg sintetiziranog SBA-15 [25].

3.2.2.2. Kemijska oksidacija

Zhang i suradnici [26] koristili su H_2O_2 kako bi generirali HO radikal uz pomoć Fe iona kao katalizatora, a sve s ciljem uklanjanja predložaka iz SBA-15 pri 70°C tijekom 7 sati. Rezultati su pokazali da je udio ugljika u materijalima značajno smanjen na 0,4% i dodatno smanjen na 0,2% nakon što je predložak iz SBA-15 ekstrahiran s etanolom te zatim obrađen s H_2O_2 uz katalitičko djelovanje Fe kationa. S druge strane, udio ugljika u kalciniranom SBA-15 iznosio je 0,1%. Također, uklanjanje predložaka pomoću H_2O_2 rezultiralo je većom specifičnom površinom i volumenom pora SBA-15 u usporedbi s konvencionalnim kalciniranjem [26]. Barczak [27] je koristio metodu obrade s H_2O_2 bez Fentonove reakcije za uklanjanje P123 kopolimera iz pora SBA-15 pri 108 °C tijekom 3 sata, pri čemu su rezultati uspoređeni s onima mdobivenim metodama ekstrakcije i kalciniranja. Udio ugljika u SBA-15 obrađenom s H_2O_2 iznosio je 0,6%, što je bilo usporedivo s rezultatima koji su uključivali Fentonovu reakciju u istraživanju Zhanga i suradnika [26]. Također, rezultati su pokazali da je SBA-15 obrađen s H_2O_2 pokazuje veću specifičnu površinu od 953 m² g⁻¹ u usporedbi s metodama ekstrakcije (688 m² g⁻¹) i kalciniranja (726 m² g⁻¹) [27].



Slika 15. XRD difraktogrami SBA uzoraka: SBA_P – svježe pripremljeni uzorak, SBA_E – uzorak nakon obrade ekstrakcijom, SBA_H – uzorak nakon obrade s H₂O₂, SBA_C – uzorak nakon kalciniranja [27].

Rezultati rendgenske analize prikazani na slici 15 potvrđuju da ne dolazi do značajne promjene strukture uzorka tijekom obrade s H₂O₂ i ekstrakcije, što je vidljivo iz položaja karakterističnih pikova za uzorke SBA_H i SBA_E koji su slični onima za svježe sintetizirani uzorak SBA_P. Nasuprot tome, pikovi uzorka SBA_C pomaknuti su prema višim vrijednostima za oko 0,09°, 0,14° i 0,17° za kristalne plohe (100), (110) i (200), što ukazuje na skupljanje strukture tijekom kalciniranja. Dobro oblikovani i intenzivniji kristalne plohe (110) i (200) za SBA_H i SBA_E također mogu ukazivati na to da uklanjanje surfaktanta obradom s H₂O₂ i ekstrakcijom dovodi do bolje organizacije strukture nego prilikom kalciniranja koje dovodi do nastajanja pikova koji su manje intenzivni u usporedbi sa svježe sintetiziranim uzorkom SBA_P. U drugom istraživanju Yanga i suradnika [28], predložak je uklonjen primjenom H₂O₂ u procesu kristalizacije. Kombiniranjem procesa kristalizacije i hidrotermalne oksidacije s H₂O₂ olakšava se daljnja kondenzacija i dolazi do blagog smanjenja strukture. Hidrotermalna stabilnost materijala ispitana je kuhanjem vode tijekom 72 sata pod refluksom. Rezultati su pokazali da je uzorak nakon obrade s H₂O₂ zadržao oko 86% svoje specifične površine, dok je uzorak bez obrade s H₂O₂ poprimio manje uređenu strukturu i sačuvao samo 24% svoje specifične površine [28].

3.2.2.3. Obrada ionskom kapljevnom

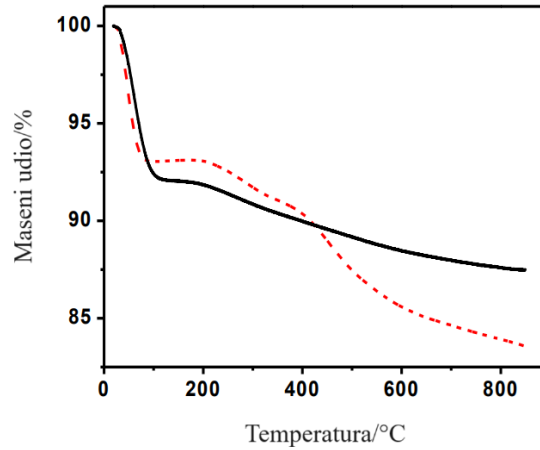
Wang i Yang [29] koristili su 1-butil-3-metilimidazolijev klorid ($[C_4\text{mim}]\text{Cl}$) kao ionsku kapljevnu za uklanjanje predloška P123 iz uzorka SBA-15 pri 120 °C tijekom 12 sati i usporedili rezultate s konvencionalnim kalciniranjem pri 500 °C tijekom 6 sati.

Rezultati navedeni u tablici 6 pokazuju da je obrada s ionskom kapljevnom rezultirala manjim smanjenjem mezoporozne strukture u usporedbi s kalciniranjem što se možemo uočiti po promjeru pora. Također, vrijednosti specifične površine i volumena pora usporedivi su s karakterističnim vrijednostima iznosima kalciniranog uzorka. Nadalje, u strukturi SBA-15 obrađenog ionskom kapljevnom sačuvano je više silanolnih skupina u usporedbi s kalciniranim uzorkom. Vodikove veze između predloška P123 i silanolnih skupina na površini uzorka vjerojatno su narušene i prekinute tijekom primjene ionske kapljevne, što rezultira većom gustoćom hidroksilnih skupina na obrađenom SBA-15.

Tablica 7. Usporedba svojstava uzorka SBA-15 nakon obrade ionskom kapljevnom i termičkim kalciniranjem [27] .

Uzorak	Metoda	Specifična površina/ m^2g^{-1}	Volumen pora/ cm^3g^{-1}	Promjer pora/nm
SBA-15	Obrada ionskom kapljevnom	883,5	1,09	7,5
SBA-15	Termičko kalciniranje	981,9	1,12	6,4

Na sljedećem grafičkom prikazu prikazani su rezultati termogravimetrijske analize koji su potvrdili da tijekom obrade ionskom kapljevnom dolazi do barem 92%-tnog uklanjanja predloška P123, što potvrđuje učinkovitost spomenutog postupka.



Slika 16. TGA termogram, puna linija – kalcinirani uzorak, crvena iscrtkana linija – uzorak obrađen ionskom kapljevinom [27].

Prednosti prethodno opisanog postupka su mogućnost uklanjanja predloška pri relativno niskoj temperaturi od 120 °C te mogućnost regeneriranja/oporabe ionske kapljevine i P123 predloška. Potencijalni nedostaci tog postupka su izazovna sinteza, potencijalna toksičnost, visoki troškovi i potrebna naknadna pročišćavanja [27].

4. ZAKLJUČAK

Uklanjanje strukturnih predložaka iz mezoporoznih silicijevih materijala ključno je za postizanje željenih strukturnih i funkcionalnih svojstava takvih materijala, kao i zbog njihove potencijalne primjene u različitim područjima ljudske djelatnosti. Od opisanih fizičkih i kemijskih metoda najčešće su primjenjuju kalciniranje i ekstrakcija odgovarajućim otapalom. Međutim, ustanovljeno je da kalciniranje pri visokim temperaturama (ca. 300-500 °C) ima određene nedostatke, uključujući dugotrajnost procesa, mogućnost narušavanja strukture, smanjenje koncentracije silanolnih skupina i nemogućnost ponovnog korištenja predložaka korištenih pri sintezi mezoporoznih materijala. S druge strane, ekstrakcija otapalom također zahtijeva veliku količinu otapala i dugotrajan je proces, a neučinkovita je kada postoji potreba za potpunim uklanjanjem strukturnog predloška. Većina metoda opisanih u ovom radu može osigurati učinkovito uklanjanje predloška uz očuvanje visokog sadržaja silanola, čak i pri blagim radnim uvjetima. Međutim, postoje i određeni izazovi koje je potrebno savladati da bi se omogućila njihova primjenjivost u realnim sustavima. To se posebice odnosi na mezoprozne materijale koji su dodatno funkcionalizirani organskim skupinama (npr. amino grupama) koje je potrebno sačuvati zbog zahtjeva odgovarajućeg područja primjene (npr. kalciniranjem bi se uklonio i predložak i takve funkcionalne skupine). Kod nekih metoda uklanjanja predloška nije moguća regeneracija skupih predložaka i njihova ponovna uporaba. Ponekad je izazovan i sam postupak, a u nekim slučajevima može doći do nastajanja CO₂ i štetnih plinova tijekom postupka obrade.

Da bi se ublažili problemi povezani s prethodno spomenutim konvencionalnim metodama, u praksi se primjenjuju i kombinacije različitih metoda (npr. ekstrakcija otapalom u prvom stupnju, nakon čega slijedi kalciniranje pri nižim nižim temperaturama). U novije velik interes istraživača usmjeren je na primjenu ionskih kapljevina (IL), iako i u tom slučaju postoje problemi vezani uz potencijalnu toksičnost, nastajanje velikih količina otpada, potrebu za dodatnim pročišćavanjem i sl. Novija istraživanja pokazuju da su duboka eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents*, DES) potencijalna alternativa ionskim kapljevinama, pri čemu imaju slične značajke kao IL, ali i određene prednosti, npr. mogu se koristiti bez pročišćavanja, njihova priprema je jednostavna, jeftina su, obnovljiva i nisu toksična. Prema tome, može se očekivati da će u budućim istraživanjima veći naglasak biti na njihovoj primjeni za uklanjanje strukturnih predložaka iz mezoporoznih materijala i ostalih naprednih materijala koji će u međuvremenu biti otkriveni.

5. LITERATURA

1. M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Materials Science and Engineering C* 49 (2015) 114–151.
2. S. Kumar, M. M. Malik, R. Purohit, *Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials, Materials Today: Proceedings* 4 (2) (2017) 350-357.
3. A. Uthaman, S. Thomas, T. Li, H. Maria, *Advanced Functional Porous Materials* (2022) 1-17.
4. M. Ghaferi, M. Koochi Moftakhari Esfahani, A. Raza, S. Al Harthi, H. E. Shahmabadi, S. E. Alavi, *Mesoporous silica nanoparticles: synthesis methods and their therapeutic use-recent advances, Journal of Drug Targeting* 1–67 (2020).
5. D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials, First Edition* (2013) 5-7.
6. H. Ghaedi, M. Zhao, *Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials, Energy Fuels* 2022, 2424-2446.
7. S. Jabariyan, M. A. Zanjanchi, *A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41, Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 1087–1093.
8. M. Yuan, L. Wang, R. T. Yang, *Glow Discharge Plasma-Assisted Template Removal of SBA-15 at Ambient Temperature for High Surface Area, High Silanol Density, and Enhanced CO₂ Adsorption Capacity, Langmuir* 30 (2014) 8124–8130.
9. Y. Liu, Z. Wang, C. Liu, *Mechanism of template removal for the synthesis of molecular sieves using dielectric barrier discharge, Catalysis Today* (2015).
10. Y. Wang, R. T. Yang, *Template Removal from SBA-15 by Ionic Liquid for Amine Grafting: Applications to CO₂ Capture and Natural Gas Desulfurization, ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (22) (2020) 8295–8304.
11. A. M. Basso, B. P. Nicola, K. Bernardo-Gusmao, S. B. Pergher, *Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials, Applied Sciences* 10 (3) (2020) 970.
12. P. Krawiec, E. Kockrick, P. Simon, G. Auffermann, S. Kaskel, *Platinum-Catalyzed Template Removal for the in Situ Synthesis of MCM-41 Supported Catalysts, Chem. Mater.* 18 (11) (2006) 2663–2669.

13. J. Goworek, A. Kierys, R. Kusak, Isothermal template removal from MCM-41 in hydrogen flow, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (1) (2007) 242–248.
14. R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure, *Langmuir* 19 (9) (2003) 3966–3974.
15. Z. Huang, J.-h. Li, H.-s. Li, L.-j. Teng, S. Kawi, M. W. Lai, Effects of polar modifiers on supercritical extraction efficiency for organic template removal from mesoporous MCM-41 materials, *The J. Supercrit. Fluids* 82 (2013) 96–105.
16. B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, Microwave assisted template removal of siliceous porous materials, *Chem. Commun.* (2002) 1186–1187.
17. M. A. Zanjanchi, S. Jabariyan, Application of ultrasound and methanol for rapid removal of surfactant from MCM-41, *J. Serb. Chem. Soc.* 79 (1) (2014) 25–38.
18. C. Pirez, K. Wilson, A. F. Lee, An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal, *Green Chem.* 16 (1) (2014) 197–202.
19. M. T. J. Keene, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials, *Chem. Commun.* (1998) 2203–2204.
20. H. Joshi, D. Jalalpoor, C. Ochoa-Hernández, W. Schmidt, F. Schüth, Ozone Treatment: A Versatile Tool for the Postsynthesis Modification of Porous Silica-Based Materials, *Chem. Mater.* 30 (24) (2018) 8905–8914.
21. Y. Liu, Y. Pan, Z.-J. Wang, P. Kuai, C.-J. Liu, Facile and fast template removal from mesoporous MCM-41 molecular sieve using dielectric-barrier discharge plasma, *Catal. Commun.* 11 (6) (2010) 551–554.
22. P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, Solution plasma for template removal in mesoporous silica: pH and discharge time varying characteristics, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7030–7035.
23. S. G. De Ávila, L. C. C. Silva, J. R. Matos, Optimisation of SBA-15 properties using Soxhlet solvent extraction for template removal, *Microporous and Mesoporous Materials* 234 (2016) 277–286.
24. B.-S. Chun, P. Pendleton, A. Badalyan, S.-Y. Park, Mesoporous silica synthesis in sub- and supercritical carbon dioxide, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (3) (2010) 983–990.

25. C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schuth, Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15, *Chem. Mater.* 15 (20) (2003) 3739–3741.
26. Z. Zhang, D. L. Santangelo, G. ten Brink, B. J. Kooi, J. A. Moulijn, I. Melián-Cabrera, On the drug adsorption capacity of SBA-15 obtained from various detemplation protocols, *Mater. Lett.* 131 (2014) 186–189.
27. M. Barczak, Template removal from mesoporous silicas using different methods as a tool for adjusting their properties, *New J. Chem.* 42 (6) (2018) 4182–4191.
28. L. M. Yang, Y. J. Wang, G. S. Luo, Y. Y. Dai, Simultaneous removal of copolymer template from SBA-15 in the crystallization process, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (1) (2005) 107–114.
29. A.-H. Lu, W.-C. Li, W. Schmidt, F. Schuth, Lo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (22) (2020) 8295–8304.

6. POPIS KRATICA

BET – Brunauer-Emmett-Teller model

BJH – Barrett-Joyner-Halenda model

DBD – dielektrično barijerno pražnjenje, (engl. *Dielectric Barrier Discharge*)

DES – duboka eutektička otapala, (engl. *Deep Eutectic Solvents*)

FTIR – Fourierova spektroskopija, (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

HMSN – šuplji tip mezoporoznih čestica nanosilike, (engl. *Hollow-type MSN*)

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

IL – ionska tekućina, (engl. *Ionic Liquid*)

M41S – *Molecular 41 sieves*

MCM-41 – *Mobil Crystalline Materials*

MSN – mezoporozna nanočestica silicijevog dioksida (engl. *Mesoporous Silica Nanoparticles*)

ORMOSIL – (engl. *Organically modified silica*)

p – tlak

PEO – poli(etilen oksid)

PMO – Periodic mesoporous organosilica

PPO – poli(propilen oksid)

SAXS – raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutovima (engl. *Small Angle X-ray Scattering*)

SBA – *Santa Barbara Amorphous*

S_{BET} – specifična površina

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*)

SDBD – Plazma pojedinačnog izboja na izolatoru/dielektričnoj barijeri (engl. *Surface Dielectric Barrier Discharge*)

T – temperatura

TGA – termogravimetrijska analiza

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *Transmission Electron Microscopy*)

TEOS – tetraetilortosilikat

TMOS – tetrametilortosilikat

V_T – ukupni volumen pora