# Effect of the Hydrothermal Treatment Temperature and Amount of Structure Directing Agent on the Surface Properties for SBA-15 Mesostructure

**Dr. Ibrahim Raheb***
**Dr. Husam Al-din Kawasse****
**Reem Al-Morshidi*****

**(Received 25 / 7 / 2023. Accepted 29 / 10 /2023)**

## □ ABSTRACT □

Six samples of SBA-15 mesostructure were prepared. Process was proceeded with constant amount of TEOS, at different temperatures (70,100 and 130 Cº) using different amounts of P123 as structure directing agent (SDA).
Results showed that both, the temperature of the hydrothermal treatment and the amount of (SDA) clearly affect on isothermal adsorption curves and the all pore structure factors.
When the mass of SDA was 23 m.mol at different temperature (70,100,130 Cº) the specific surface area was 640,734 and 382 $m^2/g$ respectively.
Where at constant temperature 100 Cº and different mass of SDA (23, 46, 69 m.mol ) the surface area was 734,852,832 $m^2/g$ respectively .The pore volume distribution also was changed.

**Keywords:** SBA-15, hydrothermal treatment, SDA, textural properties.

**Copyright** **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Professor- Faculty of Sciences – Tishreen University- Lattakia- Syria.**
** **Professor - Faculty of Sciences – Tishreen University- Lattakia- Syria..**
*** **Postgraduate Student (Master)– Faculty of Sciences – Tishreen University Lattakia- Syria.**
**reemal-Morshidi@gmail.com**

# تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وكمية العامل الموجه في الخواص السطحية للبنية الميزومسامية SBA-15

**د. ابراهيم راهب***

**د. حسام قواص****

**ريم المرشدي*****

**(تاريخ الإيداع 25 / 7 / 2023. قُبِل للنشر في 29 / 10 /2023)**

## ملخّص

حُضرت 6 عينات من البنية الميزومسامية SBA-15 بطريقة المعالجة الهيدروحرارية باستخدام كمية ثابتة من TEOS عند درجات حرارة مختلفة (70,100,130 Cº) وباستخدام العامل الموجه P123 بنسب مختلفة (23,46,69 m.mol) عند الدرجة 100 Cº تبين أن كل من درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وكمية العامل الموجه يؤثران بشكل واضح على منحنيات الامتزاز وعلى قيمة المساحة السطحية النوعية. عند تغير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية (70,100,130 Cº) وقيمة ثابتة للعامل الموجه 23 m.mol كانت قيم المساحة السطحية النوعية 640 و 734 و 382 $m^2/g$ على الترتيب. بينما عند قيمة ثابتة لدرجة الحرارة 100 Cº وقيم مختلفة للعامل الموجه (23,46,69m.mol) كانت قيم المساحة السطحية النوعية 832,852,734 $m^2/g$ على الترتيب. كما يظهر التأثير أيضاً في توزع حجم المسام للعينات المحضرة.

**الكلمات المفتاحية:** SBA-15، الميزومسامية، المعالجة الهيدروحرارية، العامل الموجه، الخواص النسيجية.

**حقوق النشر** : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* أستاذ ، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

** أستاذ ، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

*** طالب دراسات عليا (ماجستير)، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.reemal-Morshidi@gmail.com

## مقدمة:

تتميَز المواد المسامية باحتوائها ضمن بنيتها الصلبة على مسامات، ذات أبعاد مختلفة (تصنف حسب أبعادها إلى مسام ميكرو مسام دقيق (<2nm )، ميزو (2nm< <50nm)، ماكرو (>50nm).

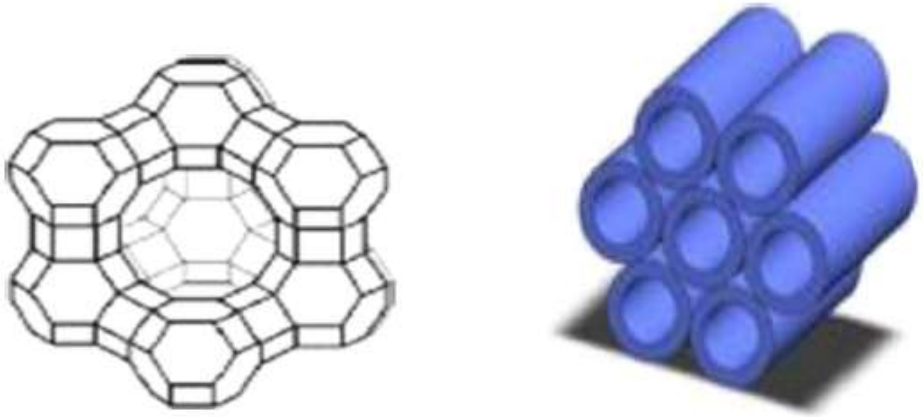
تنتمي إلى هذه المواد المسامية الكربون الفعال، الغضار، الزيوليت، الأكاسيد المشتركة والسيليكا المسامية. توجد بعض هذه المواد توجد على شكل خامات طبيعية حاملة للغضار، الذي هو عبارة عن ألومينوسيليكات كالبيلون واالكاولين(الذي يستخدم في صناعة الخزف)، وخامات طبيعية حاملة للزيوليت؛ تتراوح نسبة الزيوليت في هذه الخامات في سوريا حوالي 35-30%.تم استخدام الزيوليت الطبيعي و الصناعي في إغناء التربة (الحفاظ على الرطوبة و الأسمدة) وفي عمليات التبادل الشاردي لوجود شحنة سالبة ضمن البنية الزيوليتة والتفاعلات الحفزية غير المتجانسة لما تتمتع به من مساحة سطحية نوعية كبيرة و احتوائها على بنية مسامية و تمتلك خواص حمض-أساس مما يجعلها حفازات مهمة للغاية. ومازالت الأبحاث مستمرة لتحضير حفازات جديدة ذات فعالية وانتقائية عاليتين [5-1].

نتيجةً لتطور التكنولوجيا والحاجة الماسة إلى مركبات جديدة تسهم في العديد من العمليات التكنولوجية مثل الصناعات البتروكيماوية و النفطية و عمليات الفصل و التنقية و الحفز الكيميائي و الصناعات الدوائية، بدأت الرحلة نحو استكشاف المواد المسامية من علماء شركة موبيل في الولايات المتحدة الذين اكتشفوا مواد مسامية ذات ترتيب منتظم و مساحة سطح نوعي عالية مكونة من مواد السيليكا المسامية اللاعضوية ذات أبعاد المسام> 2 نانومتر سميت (MCM) وذلك باستخدام المواد الفعالة سطحياً موجبة الشحنة كعامل موجه ، ونظراً لوجود مساحة السطح العالية ، وقطر المسام القابل للضبط والمحدّد جيداً والإمكانية الجيدة لإدخال وظائف في السطح تم استخدام السيليكا المسامية ولا سيما MCM-41 على نطاق واسع في العديد من المجالات أهها الحفز و ذلك بسبب خصائصه التركيبية [6,7,8].

ظهر لاحقاً نوع جديد من المركبات الميزو مسامية سميت SBA-X حيث يرمز SBA إلى Santa Barbara Amorphous ويمثل X رقمًا بحيث على سبيل المثال يمثل SBA-15 بنية سداسية ثنائية الأبعاد،SBA-12 هيكل سداسي ثلاثي الأبعاد و SBA-11 له هيكل مكعب [9,10].

تكمن أهمية البنية SBA-15 في امتلاكها مساحة السطح الكبيرة، والتوزع المنتظم لحجم المسام، والمسام الأسطوانية المرتبة بترتيب سداسي بقطر مسام قابل للضبط أي قابل للتحكم به، مما يسبب سهولة وصول الجزيئات المستهدفة إلى السطح الداخلي للمواد، وبالتالي حركية سريعة للعمليات الكيميائية أو الفيزيائية، بالإضافة إلى ذلك، تتمتع البنية SBA-15 باستقرار ميكانيكي وكيميائي حراري عالٍ، وذلك بسبب جدران المسام السميكة، وذلك بسبب وجود المسامية الدقيقة في جداره المتوسط التي من خلالها يتم ارتباط المسامات المتوسطة المجاورة.

وأيضاً حجم مسامه الأصغر مقارنةً بالمواد الميزومسام الأخرى التي تمتلك جدران مسام أقل سماكة وحجم مسام أكبر مثلMCM-41 [11].



**الشكل (1): بنية SBA-15**

## أهمية البحث وأهدافه:

تمتلك البنية الميزومسامية ومنها SBA-15 أهمية كبيرة في العديد من المجالات بسبب خواصها الهامة ولها تطبيقات كثيرة مثل الحفز، الامتزاز، عمليات الفصل والإزالة والتنقية، وفي الصناعات الدوائية، ومضيف لمركبات وعناصر ذات أهمية تطبيقية مثل أنصاف النواقل وصناعة العدسات الطبية...إلخ.

ويعد تحضير هذه البنية محلياً بديلاً مناسب اقتصادياً عوضاً عن استيراد هذه المادة جاهزة.

يهدف البحث إلى تحضير ودراسة البنية الميزومسامية SBA-15 بالطريقة الهيدروحرارية باستخدام عامل موجه (P123) يتميز بوزن جزيئي منخفض نسبياً ($M_a$=164.200 gr/mol).

ودراسة تأثير تغيير شروط التحضير على خواص البنية الناتجة (كمية العامل الموجه للبنية، درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية) من خلال دراسة خواص البنية النسيجية.

## طرائق البحث ومواده:

### 1. تحضير العينات:

تم تحضير البنية SBA-15 بطريقة المعالجة الهيدروحرارية وذلك بتحضير محلول من HCl (2M) ثم تم إضافة TEOS (تترا إيثيل أورثوسيليكات كمصدر للسيليكا) بالتدريج و التحريك المستمر وعند الدرجة 40 ºC ثم تم إضافة محلول العامل الموجه P123 (بوليمير غير أيوني ثلاثي مشترك) عند نفس الشروط، وذلك بوجود كمية ثابتة من TEOS وتغيير كمية P123 مع استمرار التحريك لمدة 24 ساعة، حيث تم الحصول على راسب أبيض هلامي، ثم قسم الراسب قسمين؛ تم تعتيق القسم الأول لمدة 24 ساعة للتعتيق ثم وضع في أوتوكلاف وتم تسخينه عند الدرجة 100 Cº في فرن كهربائي لمدة 24 ساعة، و القسم الآخر وضع مباشرة بأتوكلاف و تم تسخينه عند نفس الشروط ، ثم بعد 24 ساعة تم تبريد وعاء التحضير وفصل الراسب بالترشيح وغسل بكمية مناسبة من الماء المقطر والكحول حتى التخلص التام من العامل الموجه، ثم جفف في فرن كهربائي عند الدرجة 100 ºC لمدة 24 ساعة ثم تم تكليس جزء من الراسب في مرمدة عند الدرجة 550 ºC لمدة 6 ساعات ثم تم الاحتفاظ بالعينات لإجراء دراسات لاحقة. [11,12] تم إنجاز هذا العمل في مخبر كيمياء السطوح والحفز للدراسات العليا كلية العلوم جامعة تشرين خلال (2022-2023).

## 2. طرائق الدراسة:

تم تعيين عوامل البنية النسيجية الأخرى للعينات المحضرة (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق...إلخ) ، وذلك من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها بطريقة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K وذلك باستخدام جهاز آلي مبرمج من نوعNOVA2200e من شركة QUANACHROME الأمريكية.

## النتائج والمناقشة:

تمت تسمية العينات وفق التالي $SBA_{T-P-t}$ حيث:

T تشير إلى كمية السيليكا m.mol.

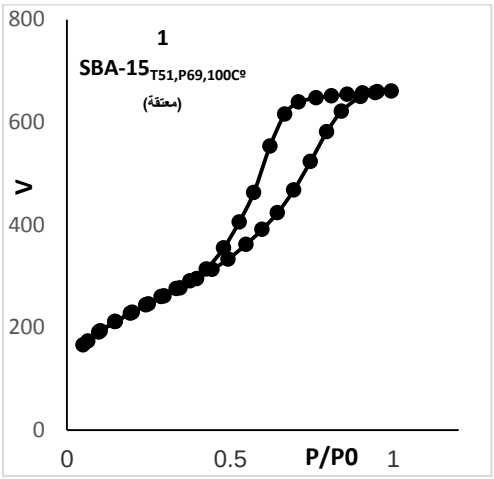
P تشير إلى كمية العامل الموجه m.mol.

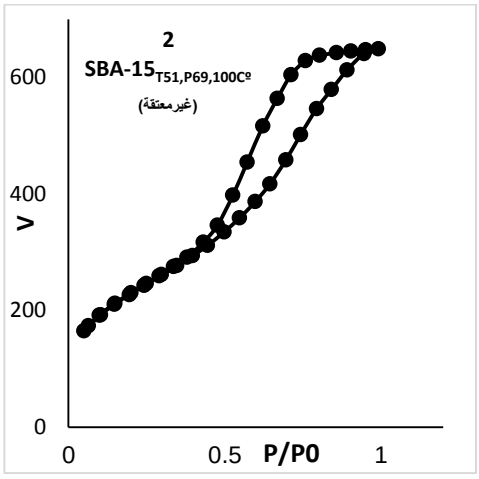
t تشير إلى درجة المعالجة الهيدروحرارية.

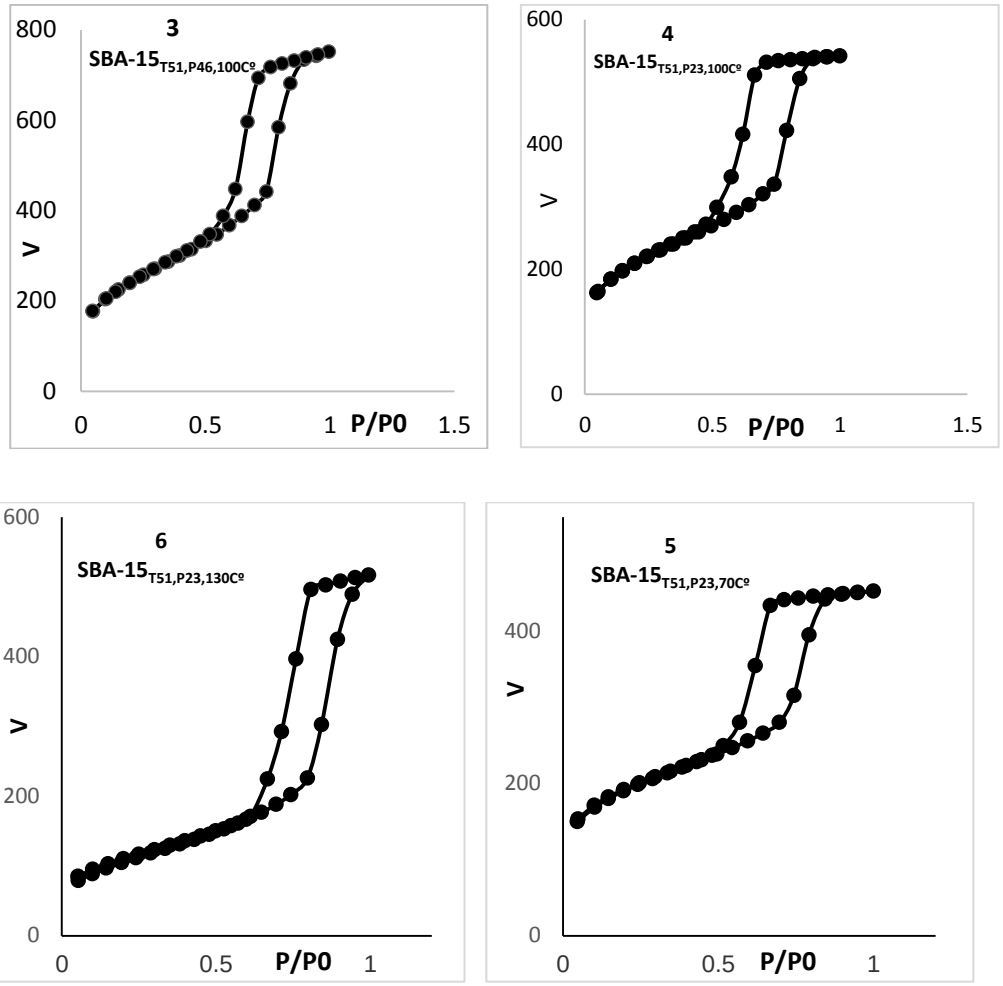
كما هو واضح من الجدول (1).

**الجدول (1) يبين أسماء العينات حسب كمية العامل الموجه والسيليكا ودرجة المعالجة الهيدروحرارية**

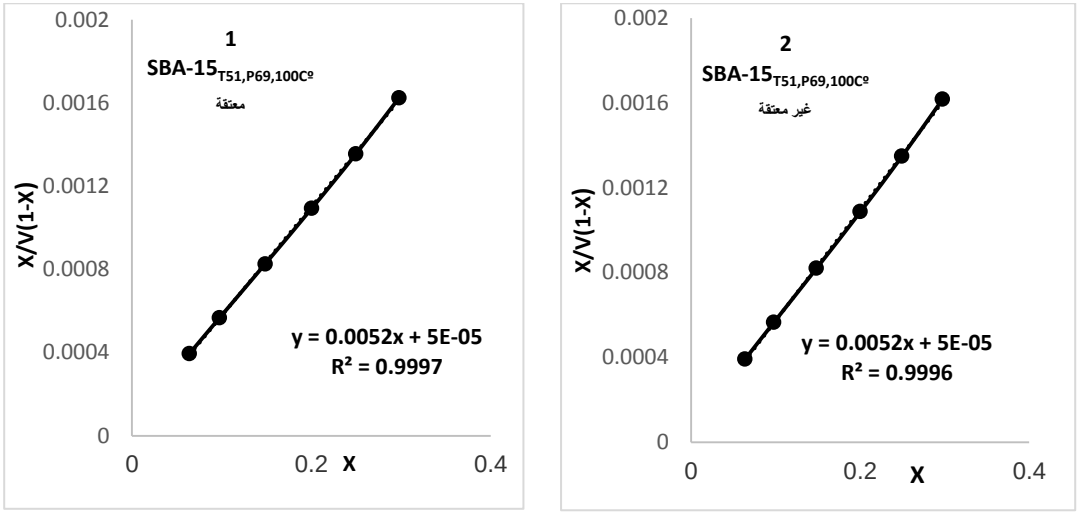
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| $SBA-15_{T_{51},P_{69},t_{100}}$ **(معتقة)** | $SBA-15_{T_{51},P_{69},t_{100}}$ **(غير معتقة)** | $SBA-15_{T_{51},P_{46},t_{100}}$ | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{100}}$ | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{70}}$ | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{130}}$ |

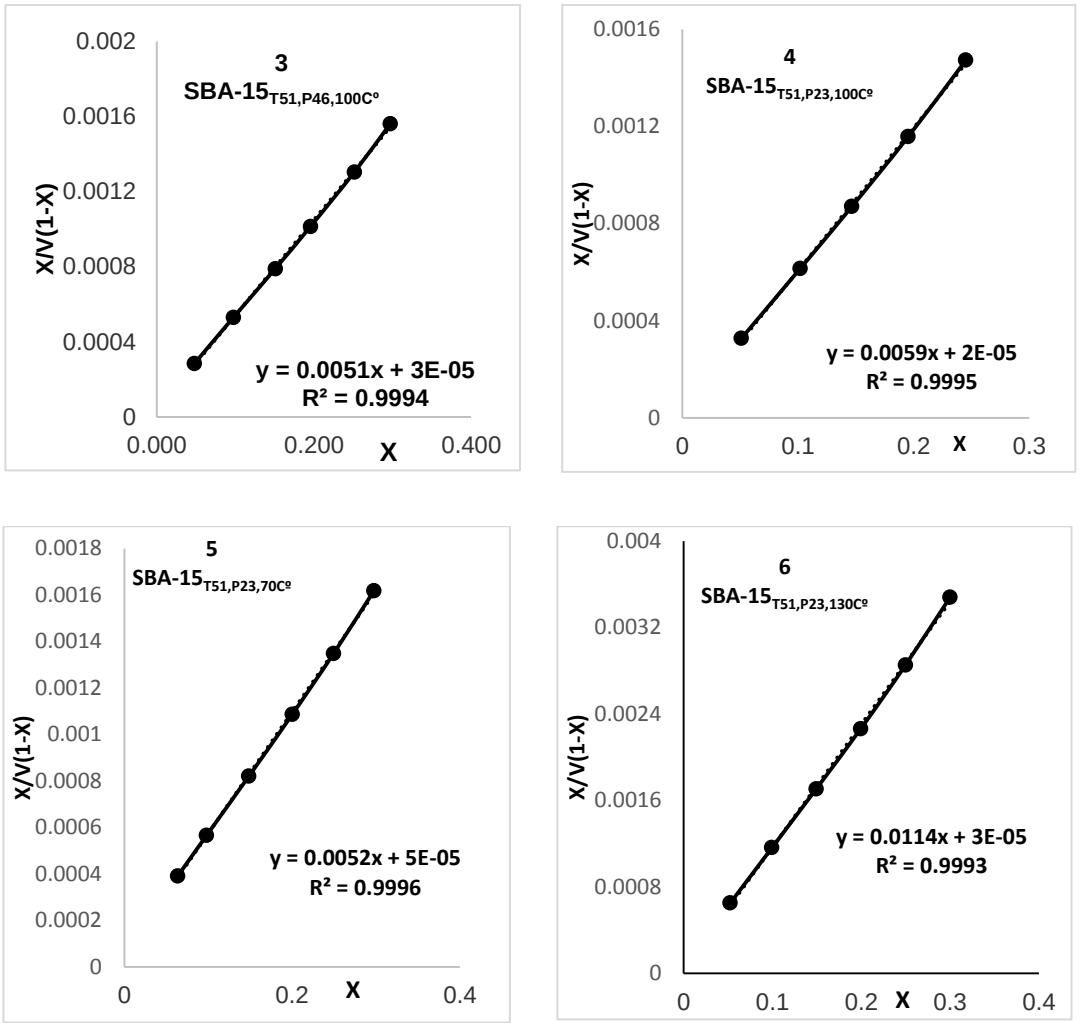


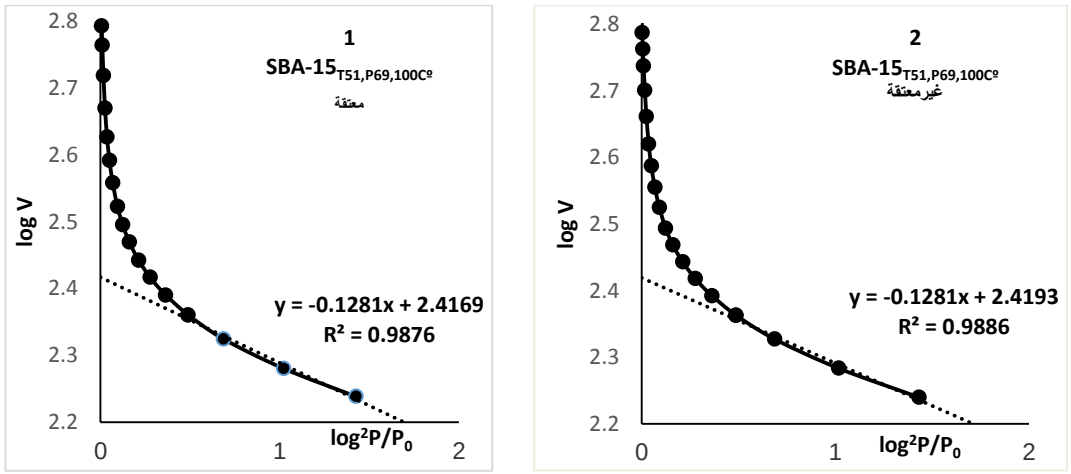


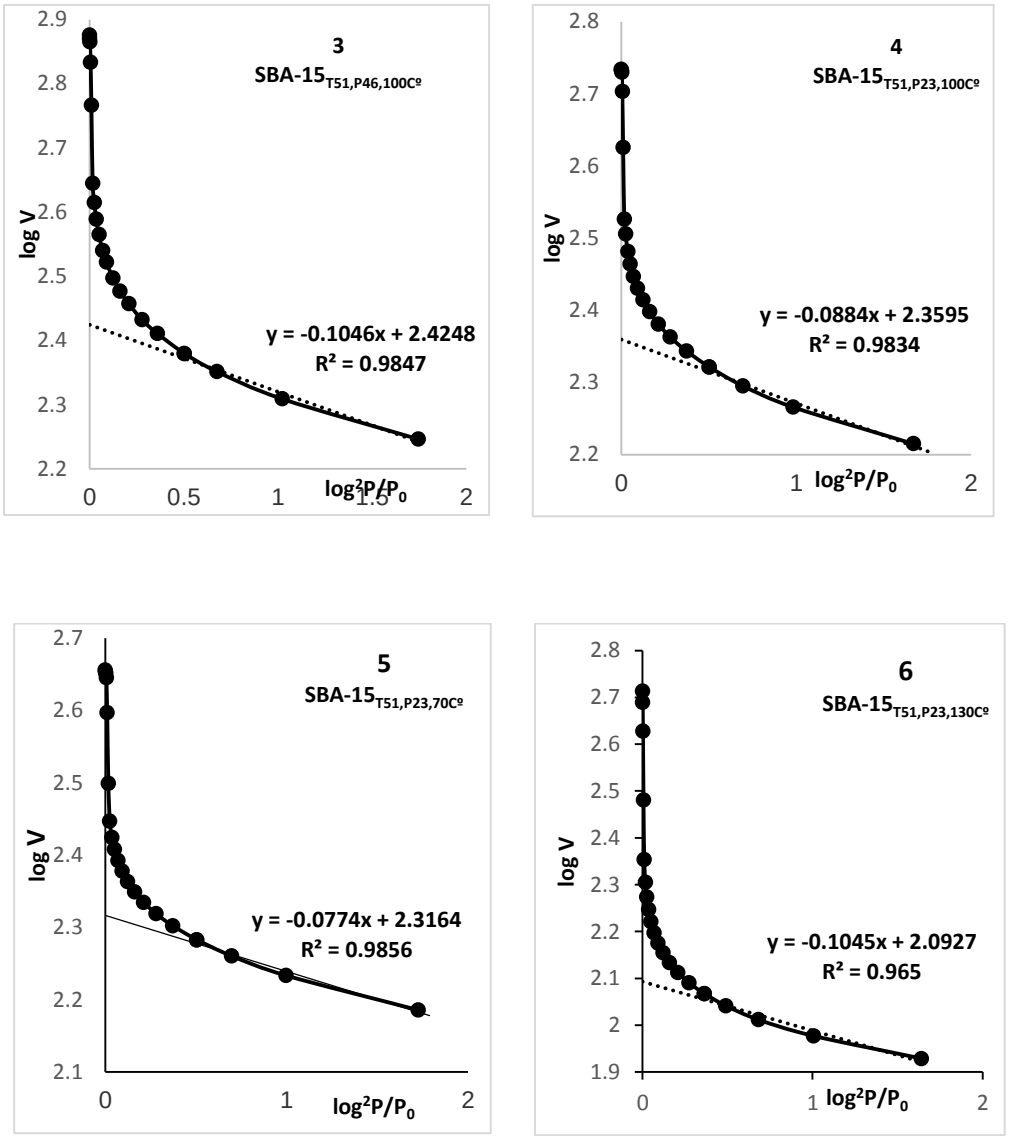

**يبين الشكل (2) منحنيات الامتزاز للعينات المحضرة**





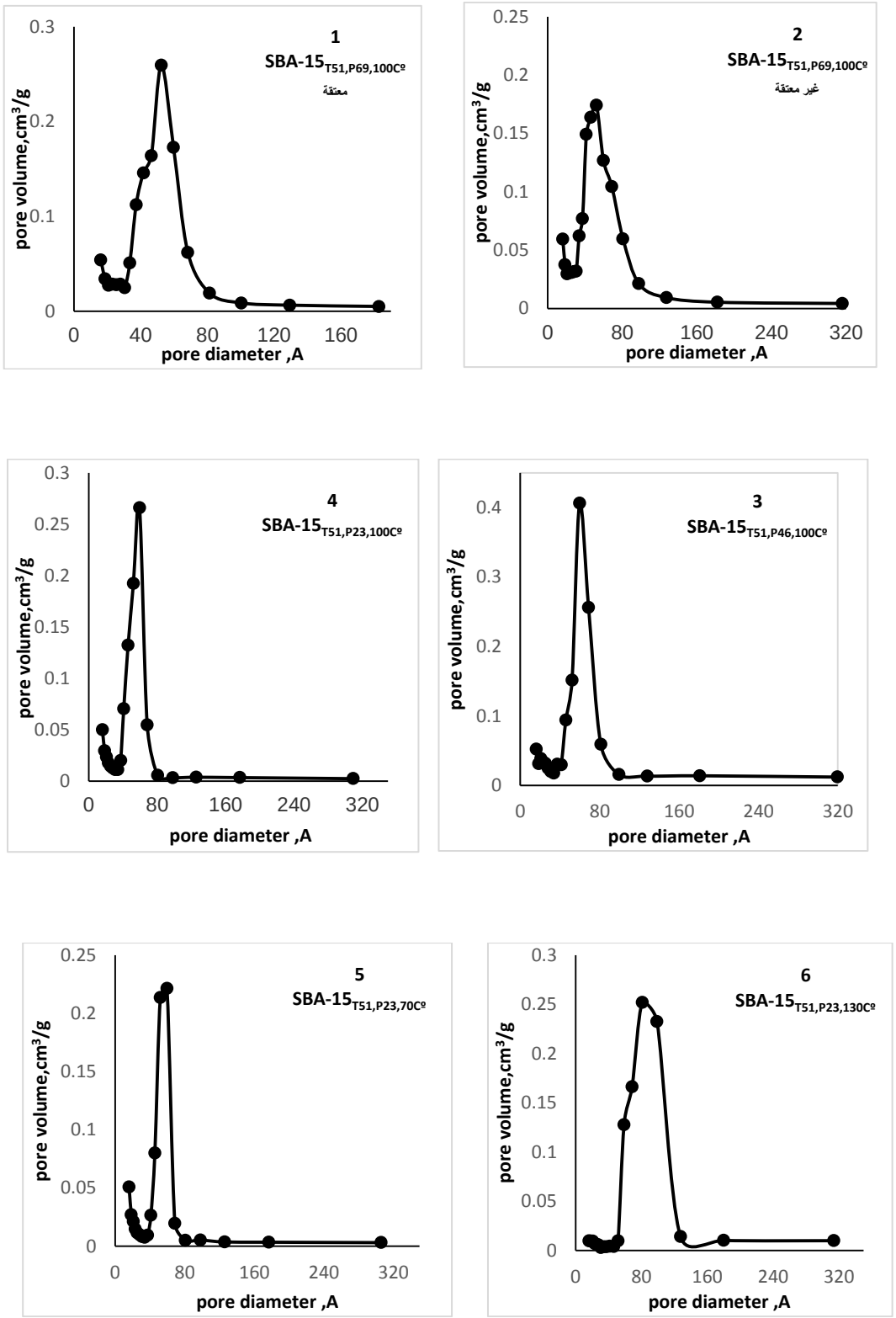

**الشكل (3) يبين رسومات BET الخطية**






**الشكل (4) يبين علاقة دوبينين رادكوشكيفتش (DR)**

من خلال معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها من الجهاز المستخدم لدراسة الامتزاز قمنا برسم منحنيات توزع حجم المسام للعينات المحضرة كما يبين الشكل (5)




**الشكل (5) يبين منحنيات توزع حجوم المسام**

يظهر من الشكل (2) أن جميع منحنيات الامتزاز تنتمي إلى النوع □ حسب سينغ ورفاقه وتظهر الأنشوطة التخلفية على جميع منحنيات ، تظهر أيضاً ركبة على منحنيات الامتزاز عند قيم الضغط المنخفض حتى 0.1 مما يدل على احتواء العينة على نسبة من المسامات الدقيقة.

تمت معالجة بيانات الامتزاز بتطبيق علاقة BET الخطية التالية:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m}X \qquad (1)$$

ومن خلال رسومات BET الخطية (اشكل 3) حسب كل من قيمة الثابت $C_{BET}$ الذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة ماز–ممتز وحسبت سعة الطبقة الأحادية $V_m$ وذلك من قيم الميل والتقاطع .

استخدمت سعة الطبقة الأحادية لحساب المساحة السطحية النوعية $S_{BET}$ من العلاقة:

$$S_{BET} = 4.37 \times V_m \qquad (2)$$

تبين رسوماتBET من الشكل (3) خطية واضحة في مجال الضغط النسبي (0.2–0.05)، وتم حساب قيم حجم المسام الكلي Vp بواحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $P/P_0$=0.95 إلى الحالة السائلة وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي 0.808 $g/cm^3$ وذلك بعد ضربه بالثابت $15.47.10^{-4}$ وبعد ذلك حسبنا نصف قطر المسام الوسطي $\bar{r}$ باستخدام العلاقة :

$$\bar{r} = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}}\right) \times 10^3 \ nm \qquad (3)$$

باستخدام علاقة دوبينين رادكوشكيفتش (DR) التالية:

$$\log V = \log V_o - D\left(\log {}^{P_0}/_{P}\right)^2 \qquad (4)$$

تم تعيين حجم المسام الدقيق $V_0$ وثابت دوبينين D ويلاحظ كما هو واضح في الشكل (4)، من خلال المنحنيات أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى 0.04 ثم يبدأ بالانحراف نحو الأعلى ونلاحظ أن المجال الخطي للعينات يتطابق تقريباً مما يدل على تشابه العينات من حيث احتوائها على المسامية الدقيقة.

وكذلك قيمة الطاقة المميزة للامتزاز $E_0$ بالعلاقة:

$$E_o = 2.8574/(D)^{1/2} \qquad (5)$$

**الجدول (2) عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة**

| Sample | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $V_m$ ($Cm^3/g$) | $S_{BET}$ ($m^2/g$) | $V_p$ (ml/g) | $r_p$ (nm) | $V_0$ (ml/g) | $V_{meso}$ | $C_{BET}$ | D | $E_0$ (Ki/mol) | $(V_0/V_p)$ % |
| 1 | $SBA-15_{T_{51},P_{69},t_{100}}$ | 190 | 832 | 1.02 | 2.78 | 0.44 | 0.58 | 105 | 0.128 | 7.98 | 43.21 |
| 2 | $SBA-15_{T_{51},P_{69},t_{100}}$ | 190 | 832 | 1.00 | 2.41 | 0.41 | 0.59 | 105 | 0.128 | 7.98 | 40.55 |
| 3 | $SBA-15_{T_{51},P_{46},t_{100}}$ | 195 | 852 | 1.11 | 2.60 | 0.41 | 0.70 | 171 | 0.105 | 8.83 | 37.17 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{100}}$ | 169 | 734 | 0.84 | 2.28 | 0.35 | 0.49 | 296 | 0.088 | 9.63 | 42.35 |
| 5 | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{70}}$ | 146 | 640 | 0.70 | 2.07 | 0.34 | 0.36 | 228 | 0.095 | 9.27 | 48.46 |
| 6 | $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{130}}$ | 87 | 382 | 0.74 | 3.89 | 0.19 | -- | 381 | 0.105 | 8.84 | 25.74 |

تظهر النتائج السابقة أننا حصلنا على البنية SBA−15 وذلك من شكل الأنشوطة التخلفية و توزع حجم المسام و قيم مساحة السطح النوعي.

ونلاحظ من الجدول (2) أن عملية التعتيق لا تظهر تأثيراً ملحوظاً على عوامل البنية المسامية لبنية SBA−15 كما يبدو من العينتين (1) و (2) لذلك لم يؤخذ التعتيق بالحسبان.[5,6]

أظهرت النتائج في الجدول (2) أن جميع عينات SBA−15 الناتجة تملك مساحة سطحية نوعية كبيرة مقارنة مع البنى الميزومسامية من الدراسات المرجعية.

يبين الجدول (2) أنه عند ثبات درجة المعالجة الهيدروحرارية (Cº 100) واختلاف كمية العامل الموجه (23,46,69) تختلف عوامل البنية المسامية للعينات بشكل واضح حيث تزداد المساحة السطحية النوعية من القيمة $734\ m^2/g$ للعينة (4) عندما تكون كمية العامل الموجه m.mol 23 لتصبح $852\ m^2/g$ للعينة (3) عندما تكون كمية العامل الموجه m.mol 46 ثم تعود للتناقص قليلاً لتصبح $832\ m^2/g$ للعينة (2)

عندما تزداد كمية العامل الموجه إلىm.mol 69 و ينعكس ذلك على قيمة كل من حجم المسام الكلي $V_p$ في (العمود 3 ) ونصف قطر المسام المتوسط في( العمود 4 ) ويظهر هذا التغير بنفس الاتجاه في قيم بقية العوامل.[3]

وعند ثبات قيمة العامل الموجه m.mol 23 وتغير درجة المعالجة الهيدروحرارية (Cº 70,100,130) يبين الجدول (2) تغير عوامل البنية المسامية بتغير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية حيث بلغت المساحة السطحية النوعية القيمة $640\ m^2/g$ للعينة (5) عند الدرجة Cº 70 لتزداد إلى القيمة $734\ m^2/g$ للعينة (4) عند الدرجة Cº 100 ثم تعود لتتناقص بشكل ملحوظ لتصل إلى القيمة ثم تعود لتتناقص بشكل ملحوظ لتصل إلى القيمة $382\ m^2/g$ للعينة (6) عند الدرجة Cº 130 ويظهر هذا التغير بالاتجاه نفسه لبقية عوامل البنية المسامية.[4]

نلاحظ من الجدول (2) أن أفضل الشروط التي أعطت أعلى قيمة للمساحة السطحية النوعية والتي بلغت $852\ m^2/g$ هي عند درجة المعالجة الهيدروحرارية Cº 100 وكمية العامل الموجه m.mol 46 (العينة 3).

يبين الشكل (5) منحنيات توزع حجم المسام للعينات المحضرة ويظهر من خلال ذلك اختلاف توزع حجم المسام باختلاف شروط التحضير ويكون التوزع أفضل ما يمكن للعينات (3,4,5) حيث يتميز بتوزع ضيق وقمم حادة مما يشير إلى وجود المسام المنتظم في هذه العينات ونلاحظ أن النسبة العظمى من المسام يبلغ قطرها حوالي Aº 60. لهذه العينات الثلاث.[6,7]

كما نلاحظ من الجدول أن قيمة طاقة الامتزاز منخفضة وهذا يشير إلى أن الامتزاز فيزيائي. أيضاً نلاحظ قيمة منخفضة لثابت BET وهذا يشير إلى أن التأثير المتبادل بين الماز والممتز ضعيف.[3,4]

**الاستنتاجات والتوصيات:**

- ❖ يمكن الحصول على البنية SBA−15 باستخدام عامل موجه P123 يتميز بوزن جزيئي منخفض نسبياً ($M_a$=164.200 gr/mol) غير مستخدم سابقاً وذلك من خلال دراسة عوامل البنية النسيجية ( شكل الأنشوطة التخلفية ، توزع حجم المسام، قيم مساحة السطح النوعي...)
- ❖ أفضل عينة حصلنا عليها بتغيير كمية العامل الموجه هي العينة $SBA-15_{T_{51},P_{23},t_{100}}$ حيث نتج توزع منتظم لحجم المسام ومساحة سطح نوعي كبير.
- ❖ تؤثر درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وكمية العامل الموجه تأثيراً كبيراً على عوامل البنية المسامية للعينات المحضرة.
- ❖ نوصي بدراسة تأثير عوامل أخرى (درجة حرارة وزمن التكليس، مصدر السيليكا، زمن المعالجة الهيدروحرارية) على الخواص النسيجية للعينات المحضرة.
- ❖ نوصي باختبار الفعالية الحفزية لبعض من هذه العينات في تفاعل حفزي معين.
- ❖ نوصي بتعديل البنية السطحية SBA−15 لتحسين خواصها.

## References:


[1]. ZOLTAN,A.; JOSEF,F. *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data ,Vol 231.2005,20-196.

[2]. PATTERSON, S. H.; Murray, H. H. *"Clays", Industrial Minerals And Rocks. Society of Mining Engineers, New York, Vol 1.1983.*

[3]. AL-SABRI,A,M. *Zeolite minerals*.2001.4-61.

[4]. KLIMOVA,T; ESQUIVEL,A. *Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials.* Microporous and Mesoporous Materials Vol 93 .2006.331–343.

[5]. BJORK,E. *Synthesizing and Characterizing Mesopourous Silica SBA-15:Laboratory Experiment for Ungraduates Using Various Instrumental Techniques*. Journal Of Chemical Education. Vol 94.2017.91-94.

AMINI,S; NAFARIEH,P; RAYATI,S. *The synthesis, characterization and catalytic application of manganese porphyrins bonded to novel SBA-15.* The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique. India. Vol 42 .2018 .6464-6471.

[6]. NEVEN,K,M.; MUGE.S.Y. *Synthesis Of Functionalized MCM-41 Mesoporous Silica.* CBU International Conference On Innovations In Science And Educations.2017.22-24.

[7]. JIA,Y,L.; LOCK .H.N. *Template Recycling and Reuse in Mobil Crystalline Material 41(MCM-41) Synthesis Statiscal Study. Journal of Applied Science* Science & Process Engineering.Vol 5.2018.213-226.

[8]. HACHEMAOUI,M.; MOLINA,C.; BELEVER,C. Metal-Loaded Mesoporous MCM-41 for the Catalytic Wet , Catalysts .Vol 11.2021.219.

[9]. ALBAYATI,T,M.; SABRI,A.A.; ABED,B,D. *Adsorption of binary and multi heavy metals ions from aqueous solution by amine functional SBA-15 mesoporous adsorbent in a batch system.* Desalination and Water Treatment.151.2019.315-321.

[10]. ACUNA,H,A.; CARMEN,N,R.; and etc.; SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts-Review. Vol 6.2013.4139-4167.
[11]. TAGUCHI,A.; SCHUT,F.*; Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials. Vol 77.2005.1-45.
[12]. JOHANSSON,M,E.; *Contolling the Pore Size and Morphology of Mesoprous Silica*. Linköping Studies in Science and Technology Licentiate Thesis. Sweden. No 1451.2010.1-79.