

MATERIAŁY KRZEMIONKOWE NOWEJ GENERACJI

Streszczenie

Niniejsza praca stanowi materiał przeglądowy ujmujący trendy i odkrycia w zakresie syntezy i charakterystyki nowych wysokouporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. W ujęciu chronologicznym przedstawiono sposoby syntezy najpopularniejszych mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych, a ich krótką charakterystykę wzbogacono o wyniki doświadczalne w postaci widm ^{29}Si NMR, FT-IR oraz niskotemperaturową adsorpcję azotu oraz pomiary XRD.

1. Wstęp

Ciała stałe, ze względu na ich strukturę wewnętrzną można podzielić na nieporowate charakteryzujące się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz porowate, których budowę wewnętrzną cechuje obecność kanałów o różnym kształcie. Powierzchnia wewnętrzna porów sięga setek m^2g^{-1} i przekracza znacznie wielkość powierzchni zewnętrznej ziaren. Według klasyfikacji IUPAC w przypadku ciał stałych można wyróżnić: mikropory o średnicy poniżej 2 nm, mezopory mieszczące się w granicach 2–50 nm oraz makropory o średnicy przekraczającej 50 nm, biorąc pod uwagę poprzeczne wymiary wolnych przestrzeni [1]. Ich długość może być znaczna i sięgać nawet kilku mikrometrów. W ograniczonej przestrzeni wąskich kanałów ciał stałych występują dodatkowo silne oddziaływania ich powierzchni z i niejonowych. Wprowadzenie specyficznych grup atomów na powierzchnię tych materiałów determinuje ich właściwości katalityczne oraz jonowymienne. W związku z tym porowate ciała stałe mają zdolność oddziaływania z różnymi atomami, jonami i cząsteczkami w całej ich objętości. Dzięki wymienionym właściwościom są one przedmiotem zainteresowań poznawczych i technologicznych. Do tradycyjnych obszarów zastosowań materiałów mikro- i mezoporowatych zalicza się wymianę jonową, adsorpcję, separację składników mieszanin oraz katalizę.

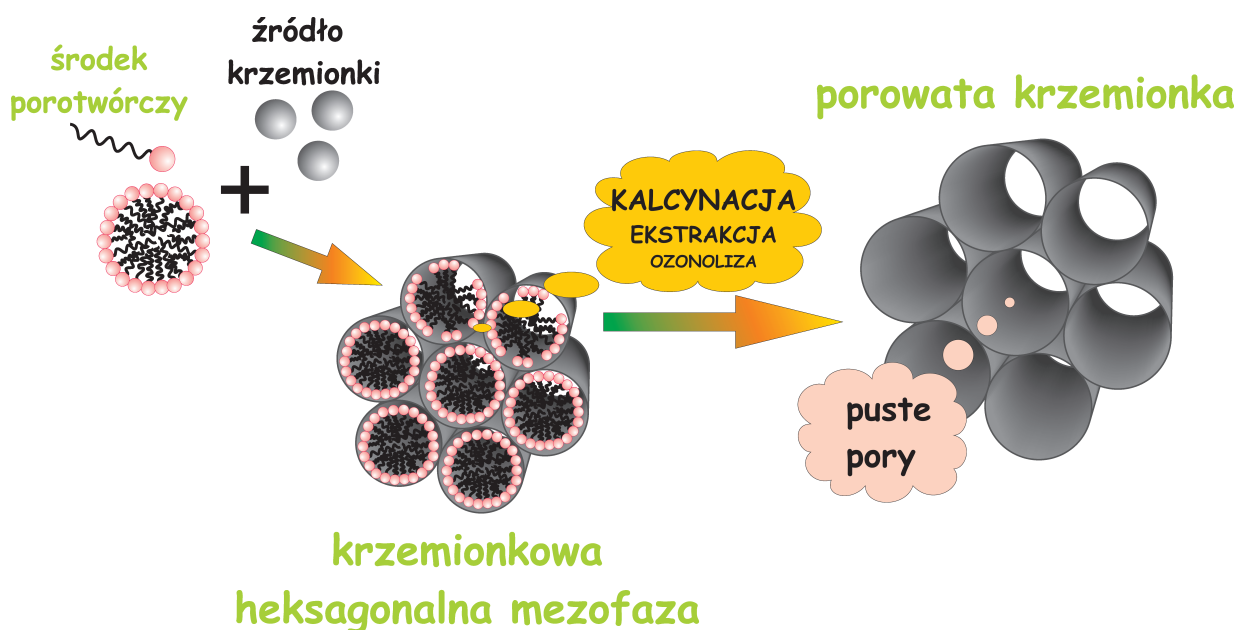
Do lat 90-tych XX wieku najpopularniejszymi i szeroko wykorzystywanymi materiałami o regularnej mikroporowatej strukturze były sita molekularne, reprezentowane między innymi przez liczną rodzinę krystalicznych glinokrzemianów zwanych zeolitami [2]. Zbudowane są one z kryształów zawierających system komór o ściśle określonych rozmiarach oraz system kanałów do nich prowadzących o ustalonych przekrojach. Kanały stanowią tak zwaną mikroporowatość sit molekularnych i mają istotny wpływ na ich właściwości sorpcyjne. Na powierzchni wewnętrznej istnieje wiele rodzajów miejsc aktywnych o różnej energii i charakterze chemicznym, które można poddawać dodatkowym modyfikacjom. Dzięki temu istnieje możliwość użytkowania materiałów o nowych właściwościach fizykochemicznych przydatnych z praktycznego punktu widzenia. Spośród podstawowych cech sit molekularnych, które warunkują szeroki zakres ich zastosowań, należy wymienić wysoką pojemność adsorpcyjną, zdolność katalizowania różnych reakcji chemicznych, znaczną selektywność i pojemność jonowymienną oraz odporność na zmiany pH i podwyższoną temperaturę. Ze względu na wymienione właściwości zeolitów, możliwości ich komercyjnego wykorzystania w analizie chemicznej i procesach technologicznych wydawały i wydają się być nieograniczone.

Potrzeba rozszerzenia zakresu zastosowań sit molekularnych zainspirowała wielu badaczy do poszukiwania nowych materiałów o równie regularnej strukturze jak zeolity, jednakże charakteryzujących się znacznie większymi rozmiarami porów. Ważnym czynnikiem mającym wpływ na użyteczność poszukiwanych materiałów była możliwość kontroli ich struktury i właściwości fizykochemicznych poprzez dobór odpowiednich parametrów syntezy, a także możliwość ich modyfikacji chemicznej.

W ostatnich latach starania naukowców i badaczy koncentrowały się na otrzymywaniu mezoporowatych nieorganicznych materiałów o ściśle określonej strukturze. Jednorodna budowa wewnętrzna porowatych ciał stałych pozwala wykorzystać je w określonych procesach. Przełom w tej dziedzinie nastąpił w 1990 roku, kiedy to dwoma niezależnymi metodami uzyskano mezoporowate materiały krzemionkowe o regularnej, ściśle uporządkowanej strukturze wewnętrznej. Yanagisawa i współpracownicy [3, 4] otrzymali mezoporowatą krzemionkę w oparciu o warstwowy kanemit (uwodniony krzemian sodu $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Krzemian ten wykazuje duże zdolności jonowymienne, a jego przestrzeń międzywarstwowa może być łatwo modyfikowana. Wprowadzone pomiędzy warstwy kanemitu powierzchniowo czynne kationowe związki organiczne (tzw. surfaktanty) pozwoliły uzyskać porowaty materiał krzemionkowy o unikatowych cechach potwierdzonych badaniami rentgenostrukturalnymi i porozymetrycznymi. Otrzymany w ten sposób materiał krzemionkowy ma regularną budowę o heksagonalnie uporządkowanym systemie porów, bardzo dużą powierzchnię właściwą sięgającą $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ oraz pory o rozmiarach około 3 nm. Materiały otrzymane na bazie kanemitu określa się w literaturze skrótowo jako FSM-16 od angielskiej nazwy Folder Sheets Material [5].

W 1990 roku grupa naukowców z firmy Mobil Oil otrzymała krzemionkowy materiał MCM-41 [6] podobny do tego uzyskanego przez japońskich badaczy, jednakże publikacja na temat jego charakterystyki oraz warunków syntezy ukazała się oficjalnie dopiero w 1992 roku po otrzymaniu przez firmę patentu [7, 8]. Materiał znany pod nazwą MCM-41 (Mobil Composition of Matter) posiada uporządkowaną strukturę o heksagonalnie ułożonych porach, potwierdzoną przez badania rentgenograficzne (XRD) oraz mikroskopowe (TEM). Ponadto, wyróżnia się powierzchnią właściwą przekraczającą $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ oraz stosunkowo dużym rozmiarem porów sięgających nawet $\sim 10 \text{ nm}$. Dobór oraz monitorowanie warunków prowadzenia syntezy umożliwia otrzymanie końcowego produktu o zadanych parametrach strukturalnych, tzn. materiału o określonych rozmiarach porów, a także sposobie ich uporządkowania. Rodzinę mezoporowatych krzemionkowych materiałów nazwano M41S i należy do niej wspomniany MCM-41, ale także MCM-48 o strukturze regularnej oraz lamelarny MCM-50.

Podstawowym etapem syntezy materiałów MCM-41 metodą zol-żel jest organizowanie się nieorganicznego krzemowego prekursora wokół matrycy zbudowanej z miceli użytego surfaktantu. Wysokoporowaty adsorbent otrzymuje się dopiero po usunięciu organicznej matrycy znajdującej się wewnątrz porów surowego materiału. Uzyskany w ten sposób materiał charakteryzuje się wąskim rozkładem objętości porów, które mają w większości przypadków kształt cylindryczny. Rozmiar wolnych przestrzeni określony jest przez długość hydrofobowego łańcucha węglowodorowego w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego użytego do syntezy. Schemat omawianej syntezy przedstawiony jest na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat syntezy meziporowatych sit molekularnych MCM-41 z zastosowaniem organicznej matrycy.

Wykorzystanie różnych technik badawczych daje możliwość precyzyjnego określenia struktury omawianych meziporowatych materiałów krzemionkowych. Dostępność małokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej spektroskopii elektronowej (TEM) zdecydowała o sukcesie badaczy z firmy Mobil Oil. Właśnie wyniki badań strukturalnych dowiodły, że otrzymane materiały charakteryzują się zupełnie nową nieznaną dotąd strukturą o uporządkowaniu dalekiego zasięgu i heksagonalnym ułożeniem meziporów. Należy podkreślić, że otrzymywanie meziporowatych materiałów krzemionkowych w oparciu o organiczną matrycę micelną opisał jako pierwszy w 1971 roku Chiola ze współpracownikami [9]. W 1997 roku francuscy naukowcy [10] udowodnili, że podana przez Chiola [9] synteza pozwala na uzyskanie meziporowatej krzemionki, która wykazuje właściwości podobne do materiału MCM-41. Ówczesny brak odpowiednich technik badawczych mogących potwierdzić budowę wewnętrzną otrzymanego materiału nazwanego „krzemionką o niskiej gęstości” doprowadził do przeoczenia tego wielkiego odkrycia. Dowodzi to jedynie tego, iż wielkie odkrycia nie są możliwe bez dostępu do odpowiedniej aparatury badawczej.

Syntezy materiałów krzemionkowych nowej generacji prowadzone w oparciu o matrycę zbudowaną z cząsteczek surfaktantu osiągnęły w ostatnich latach bardzo wysoki poziom zaawansowania. Metoda zol-żel traktowana jest w tym przypadku jako standardowy sposób formowania struktury porów materiałów krzemionkowych i ich pochodnych. Ogromna liczba

materiałów o różnorodnych właściwościach strukturalnych i morfologicznych otrzymywana jest w oparciu o tę metodę, przy zastosowaniu różnego typu surfaktantów. Obecność dodatkowych substancji w roztworze reakcyjnym wpływa na sposób formowania się szkieletu krzemionkowego. Stosowane są również różne źródła krzemionki. Najczęściej źródło krzemionki stanowi „szkło wodne” – roztwór krzemianu sodu lub tetraetoksylian (TEOS). Dodatkowym atutem materiałów o kontrolowanej strukturze jest łatwość modyfikacji ich powierzchni zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej, a także możliwość uzyskiwania różnorodnych form o zróżnicowanej morfologii ziaren. Od czasu odkrycia wymienionych wyżej materiałów zainteresowanie nimi ciągle wzrasta. Dąży się od otrzymania materiałów o zupełnie nowych właściwościach poprzez domieszkowanie tlenkami metali lub modyfikacje szkieletu krzemionkowego na etapie procesu zol-żel. Podejmowane wysiłki związane są z poszukiwaniem potencjalnych możliwości zastosowań tych nanomateriałów w różnych dziedzinach przemysłu, chemii, medycynie, farmacji, elektrotechnice, a ostatnimi czasy także w nanotechnologii związanej z mikroelektroniką.

2. Matryca micelarna jako czynnik porotwórczy

Surfaktanty są to związki powierzchniowo czynne (z ang. surface active agent), które w sposób zdecydowany zmieniają powierzchniowe właściwości cieczy, w której są rozpuszczone. Makromolekuły surfaktantu charakteryzują się budową silnie asymetryczną i zawierają ugrupowania o charakterze polarnym lub jonotwórczym oraz grupy niepolarne bądź słabo polarne pochodzenia węglowodorowego. W rezultacie cząsteczki związków powierzchniowo czynnych wykazują odmienne zachowanie w stosunku do faz polarnych i niepolarnych. Wysokie powinowactwo do wody i innych cząstek polarnych wykazuje część polarna cząsteczki surfaktantu, o charakterze hydrofilowym. Część niepolarna (hydrofobowa) charakteryzuje się powinowactwem do cząstek niepolarnych. W konsekwencji surfaktanty tworzą roztwory koloidalne, a ich cząsteczki adsorbują się na granicy faz w postaci jednocząsteczkowej warstwy obniżającej napięcie powierzchniowe.

Stężenie substancji powierzchniowo czynnej oraz temperatura [11] mają decydujący wpływ na proces micelizacji. W roztworach rozcieńczonych makrocząsteczki surfaktantu pozostają w stanie dyspersji monomolekularnej, a dopiero osiągnięcie stężenia progowego – tzw. krytycznego stężenia powstawania miceli CMC (z ang. critical micellization concentration) powoduje powstawanie zespołów cząsteczek o rozmiarach koloidalnych. Z termodynamicznego punktu widzenia, proces tworzenia się miceli przez cząsteczki surfaktantu jest procesem przebiegającym ze zmniejszeniem entalpii swobodnej. Micele są to agregaty cząsteczek uporządkowanych w ten sposób, że części hydrofobowe zbudowane z łańcuchów węglowodorowych tworzą ciekłokrystaliczny rdzeń miceli, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Dzięki temu hydrofilowa powierzchnia zewnętrzna miceli ekranuje hydrofobowy rdzeń od strony fazy wodnej. Micele mogą przybierać różne kształty, a do najczęściej spotykanych należą micide sferyczne, cylindryczne, elipsoidalne oraz struktury liposomowe.

Dzięki swoim właściwościom środki powierzchniowo czynne mają ogromne znaczenie przemysłowe i są szeroko wykorzystywane jako detergenty, nośniki leków, emulgatory, środki dyspergujące w przemyśle farb, tworzyw sztucznych i spożywczych oraz do wytwarzania piany w środkach gaśniczych.

Powyżej CMC zespół makrocząsteczek surfaktantu jest formą termodynamicznie trwałą tworząc izotropowy roztwór miceli o kształcie kulistym bądź cylindrycznym i pozostaje w równowadze z pojedynczymi cząsteczkami. Konsekwencją dalszego podwyższania stężenia roztworu surfaktantu jest samorzutne formowanie się przestrzennej fazy ciekłokrystalicznej

o uporządkowaniu heksagonalnym, regularnym lub lamelarnym, która charakteryzuje się określonymi rozmiarami wewnętrznymi [12]. Uporządkowanie mezofazy, ściśle zależy od warunków syntezy, czyli od stężenia użytego środka powierzchniowo czynnego i temperatury układu. Micele zbudowane z cząsteczek surfaktantu stanowią czynnik porotwórczy w syntezie materiałów o regularnej strukturze.

Obecnie istnieje kilka teorii wyjaśniających mechanizm formowania się mezoporowatych materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze. Mechanizm LTCT (z ang. liquid-crystal templating) zaproponowany został w oparciu o założenie obecności w roztworze surfaktantu matrycy ciekłokrystalicznej [7, 8]. Wyróżnia się dwie możliwe drogi powstawania uporządkowanej mezoporowatej struktury. Pierwsza, którą można określić jako impregnacyjną zakłada, że głównym czynnikiem wpływającym na formowanie się struktury M41S jest obecność ciekłokrystalicznej uporządkowanej mezofazy zbudowanej z surfaktantu. Pomniejsza się tu wpływ procesu kondensacji krzemionki wokół istniejącej w roztworze micelarniej matrycy, na jakość otrzymanego materiału. Inny mechanizm LTCT, zakłada samoorganizację cząsteczek surfaktantu oraz krzemionki poprzez utworzenie wspólnej organiczno-nieorganicznej fazy o określonej strukturze. Teoria ta podkreśla, iż właśnie obecność jonów krzemionki promuje proces porządkowania się mezofazy.

Niektóre badania wykazują jednak, iż materiały krzemionkowe mogą zostać uformowane w oparciu o matrycę micelarną nawet w takim środowisku reakcyjnym, w którym nie powstaje faza ciekłokrystaliczna. Porównywalne jest to z procesem krystalizacji soli z roztworu przesyconego [13].

Prowadzone intensywnie badania mające na celu dokładne poznanie mechanizmu formowania materiałów krzemionkowych zaowocowały kolejną teorią zaproponowaną przez Moniera i in. [14] opisującą mechanizm wyrównywania gęstości ładunku (z ang. charge-matching mechanism). Zakłada on, że na powstanie mezoporowatej struktury mają wpływ oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi jonami krzemionki i dodatnimi jonami cząstek surfaktantu. Obecność krzemionki w środowisku reakcji ma decydujący wpływ na formowanie się organiczno-nieorganicznej fazy. Adsorpcja oraz kondensacja anionów krzemionki na powierzchni miceli surfaktantu powoduje wzrost gęstości ładunku w przestrzeni międzyfazowej, w rezultacie powodując zmianę równowagi elektrostatycznej powierzchni. Micele surfaktantu przeciwdziałając tym zmianom dążą do łączenia się i formowania uporządkowanych struktur heksagonalnych lub warstwowych. Natura głowy surfaktantu determinuje gęstość ładunku międzyfazowego, przez co ma największy wpływ na rodzaj powstającej organiczno-nieorganicznej mezofazy. Kolejne badania potwierdziły słuszność opisanego mechanizmu samoorganizacji się struktur micelarno-krzemionkowych [15, 16]. Mechanizm wyrównywania gęstości ładunku zaproponowany początkowo dla oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy kationami alkilotrimetyloamoniowymi, a anionami ortokrzmianowymi ($S^{+}I^{-}$) został uznany po małych modyfikacjach, jako generalne wyjaśnienie formowania się materiałów mezoporowatych w oparciu o matrycę micelarną [17]. Ogólnie przyjmuje się, że otrzymana sieć mezostrukturalnej krzemionki, w zasadowych warunkach syntezy, zawiera znaczną ilość ładunków ujemnych.

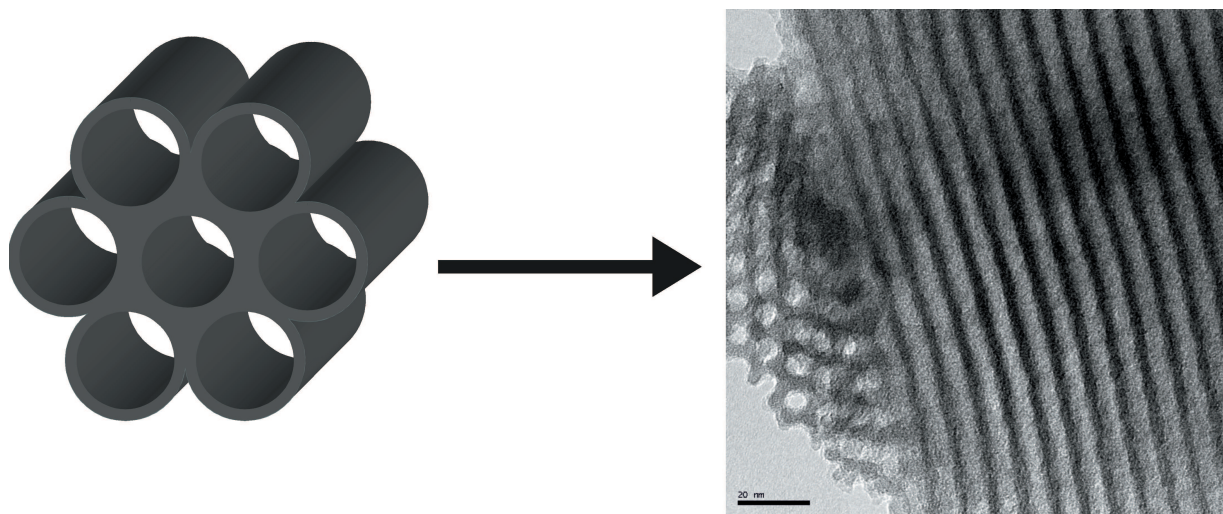
Duże zainteresowanie mezoporowatymi materiałami o regularnej strukturze zaowocowało dużą ilością prac poświęconych metodom otrzymywania tych adsorbentów. Opracowano różnorodne syntezy przebiegające w odmiennych warunkach pH i temperatury, w których jako matrycę micelarną wykorzystuje się nie tylko jonowe środki powierzchniowo czynne, ale także surfaktanty niejonowe oraz polimerowe związki powierzchniowo czynne. Jako budulec nieorganicznego szkieletu z równym powodzeniem używa się krzemionki oraz tlenków metali przejściowych, a także np. glinu, uzyskując w ten sposób mezoporowate tlenki metali o uporządkowanej strukturze.

3. Materiały krzemionkowe syntezowane przy użyciu matrycy organicznej

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę najpopularniejszych mezoporowatych materiałów o uporządkowanej strukturze oraz możliwe drogi ich modyfikacji. Przedstawiony zbiór informacji jest z natury rzeczy tylko pewnym wyborem zagadnień z bogatej literatury dotyczącej syntezy oraz wykorzystania krzemionkowych materiałów wykazujących obecność porów o jednakowych rozmiarach i regularnej strukturze.

3.1. MCM-41

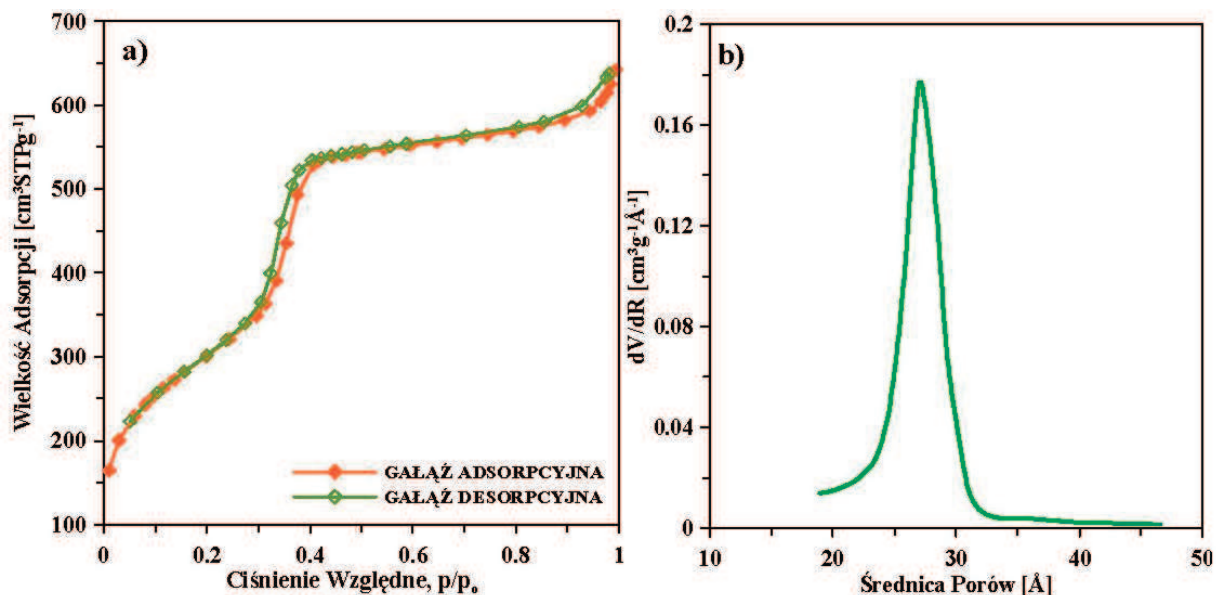
Najpopularniejszym przedstawicielem rodziny mezoporowatych materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze wewnętrznej jest wspomniany już wcześniej MCM-41 otrzymany i dokładnie zbadany w 1992 roku przez badaczy z firmy Mobil Oil [7, 8]. Adsorbent ten syntezuje się w oparciu o surfaktanty jonowe, w postaci czwartorzędowych soli amoniowych, w roli czynnika protwórczego. Najczęściej stosowanym surfaktantem jest bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), który w roztworze wodnym tworzy micelle zbudowane z kationów heksadecylotrimetyloamoniowych. Natomiast, jako źródło krzemionki najczęściej stosuje się tetraetoksylan (TEOS). Jedną z prostszych oraz najmniej czasochłonnych metod syntezy jest ta zaproponowana przez Grüna i współpracowników. Syntezę prowadzi się w obecności amoniaku (przy $\text{pH} \approx 10$) [18, 19]. Otrzymany w takich warunkach materiał charakteryzuje się uporządkowanym dwuwymiarowym (2D) heksagonalnym układem cylindrycznych mezoporów wykazujących symetrię $p6mm$ (Rys. 2). Ściany tego materiału zbudowane są z amorficznej krzemionki i mają grubość ok. 1 nm. Mikrografie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) potwierdzają, iż mezopory materiału MCM-41 o średnicy ok. 3 nm ułożone są w strukturę przypominającą plaster miodu rozdzielone amorficznymi ścianami zbudowanymi z żelu krzemionkowego (Rys. 2). Zastosowanie surfaktantów o różnej długości łańcuchów węglowodorowych [18, 19] lub dodatkowych substancji organicznych typu 1,3,5-trimetylobenzen [7], mezytylen [20, 21] czy N,N-dimetyloheksadecyloamina w roli „ekspandera” miceli [22, 23] pozwala kontrolować w szerokim zakresie rozmiary porów adsorbentu MCM-41. W literaturze opisano różne metody syntezy pozwalające uzyskać rozmiary porów tego adsorbentu od 2 do 10 nm [7].



Rys. 2. Schemat struktury mezoporowatej krzemionki MCM-41 wykazującej symetrię $p6mm$.

Ze względu na wyjątkową regularność szkieletu otrzymanego materiału można go uznać za modelowy wzorzec porowatości. Modelowy charakter tego materiału polega głównie na regularnym kształcie porów będących cylindrycznymi kapilarami o jednakowych rozmiarach oraz ich regularnemu uporządkowaniu. Należy się spodziewać, że materiał ten będzie wykazywał pewne cechy kryształu, chociaż tym kryształem w rzeczywistości nie jest.

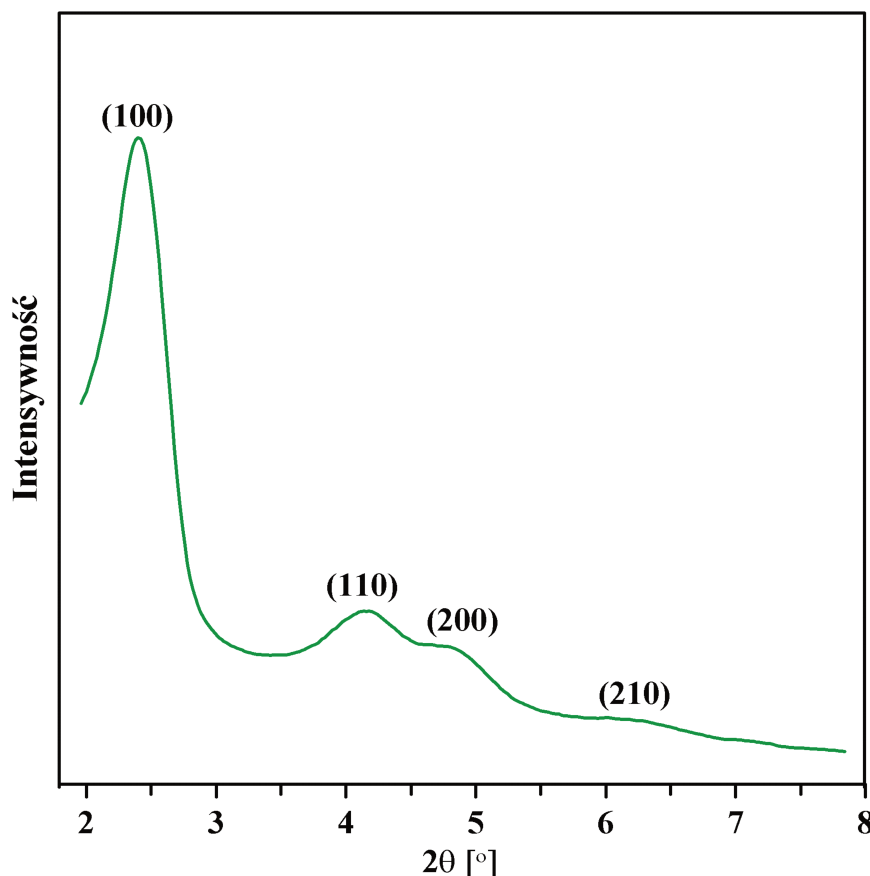
Pomiary adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K najczęściej wykorzystuje się dla uzyskania istotnych informacji o strukturze adsorbentu po usunięciu porotwórczej matrycy micelarnej, jego powierzchni właściwej, objętości porów, oraz ich rozkładzie i geometrii. Uzyskana w tych warunkach izoterma adsorpcji azotu reprezentuje z reguły IV typ wg klasyfikacji Brunauer'a (Rys. 3a).



Rys. 3. Kształt przykładowej izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (a) oraz rozkład objętości porów (PSD) (b) dla MCM-41.

Taki kształt izoterm adsorpcji/desorpcji azotu oraz obecność wąskiej pętli histerezy są charakterystyczne dla struktury MCM-41 i w zasadzie nieznane do czasu syntezy tego materiału. Dane adsorpcji/desorpcji azotu przy odpowiednich ciśnieniach równowagowych służą do obliczenia powierzchni właściwej metodą zaproponowaną przez Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a (metoda BET) [24]. Wielkość powierzchni właściwej dla materiału MCM-41 po kalcynacji mieści się w granicach od $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Skokowy wzrost adsorpcji azotu przy ciśnieniu względnym w przedziale 0.35 – 0.45 jest charakterystyczny dla tych materiałów i odpowiada kapilarnej kondensacji azotu w regularnych mezoporach. Ten fragment na izotermie adsorpcji/desorpcji pozwala obliczyć średnicę porów badanego materiału na podstawie równania Kelvina. Całkowita objętość porów, obliczana jest zwykle z maksymalnej wielkości adsorpcji w pobliżu $p/p_0 \approx 0.98$. Rozkład objętości mezoporów względem promienia (Rys. 3b) oblicza się na podstawie krzywych desorpcji azotu metodą opracowaną przez Barretta, Joynera i Halendę (BJH) [25]. Całkowita objętość porów kalcynowanej mezoporowatej krzemionki typu MCM-41 waha się w granicach od $0.7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ do $1.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

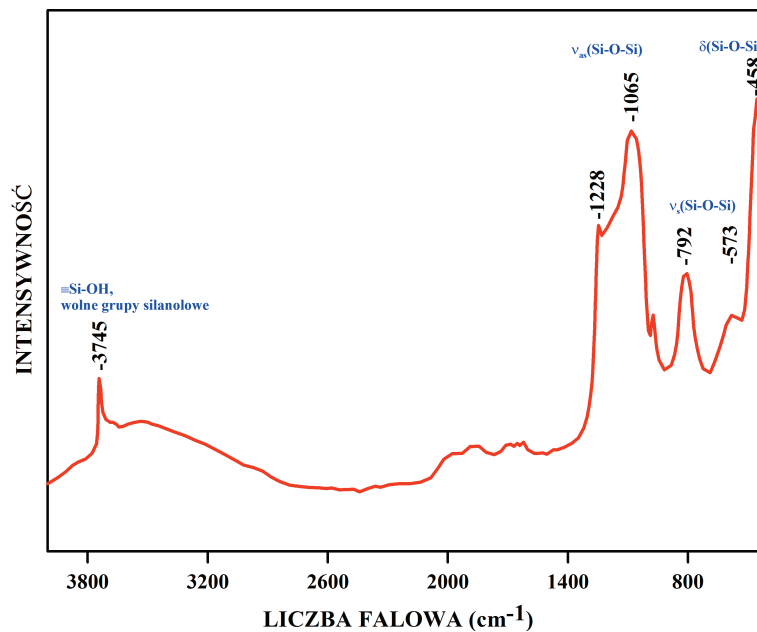
Metody dyfrakcyjne stosowane są powszechnie do badania materiałów o regularnej strukturze, a przede wszystkim wykazujących wiele elementów symetrii. Stały się one również przydatne w przypadku materiałów krzemionkowych nowej generacji, które zawierają w sobie pory o regularnym uporządkowaniu.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenograficzny zarejestrowany dla materiału MCM-41 przy wykorzystaniu aparatu pomiarowego wykorzystującego promieniowanie $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 100mA.

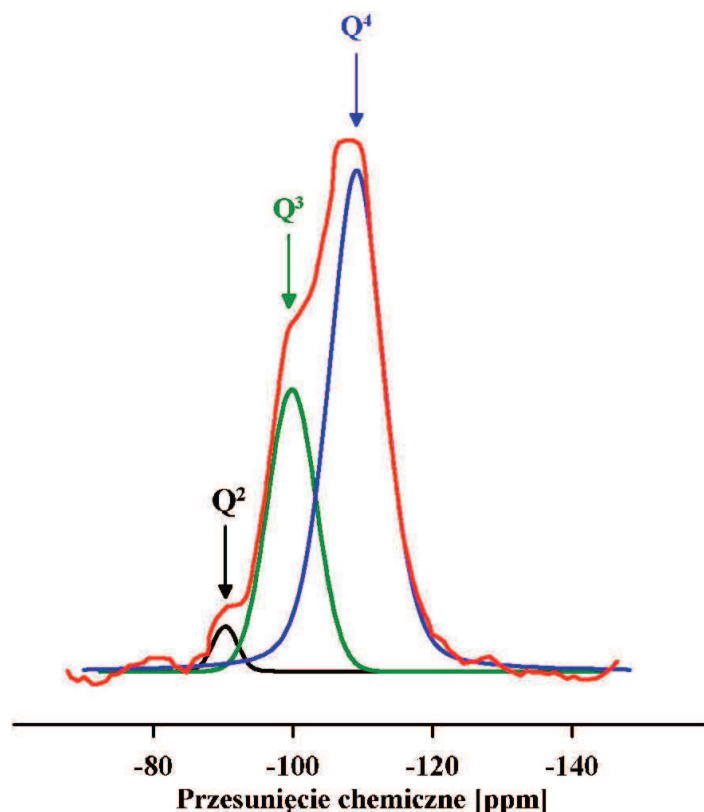
Metoda rozpraszania promieni rentgenowskich (XRD) w zakresie małych kątów 2θ pozwala stwierdzić uporządkowany heksagonalny charakter struktury mezoporowatej krzemionki typu MCM-41. Najczęściej dla tego typu materiałów otrzymujemy dyfraktogram wykazujący obecność trzech do pięciu dobrze rozdzielonych pików dyfrakcyjnych w zakresie niskich kątów 2θ . Na Rys. 4. pokazano typowy dyfraktogram dla materiału MCM-41 z czterema pikami odpowiadającymi refleksom o wskaźnikach (100), (110) i (200) oraz czwartym mniej intensywnym (210). Na podstawie położenia refleksu (100), korzystając z prawa Bragg'a, można obliczyć odległość międzypłaszczyznową d (100) oraz parametry komórki elementarnej krzemionki MCM-41. Odległość międzypłaszczyznowa przedstawia w tym przypadku odległość środków kolejnych warstw cylindrycznych porów w ziarnie MCM-41. Wielokrotnie stwierdzono, że w trakcie kalcynacji mezoporowatych materiałów krzemionkowych ma miejsce kurczenie się struktury z powodu kondensacji grup silanolowych obecnych na powierzchni i wewnątrz ścian [26-28]. Wygrzewanie próbki typu MCM-41 w wysokiej temperaturze zmienia w konsekwencji jej dyfraktogram.

Liczne badania pokazują, iż ściany mezoporów MCM-41 zbudowane są z amorficznego żelu krzemionkowego stąd powierzchnia wewnętrzna wykazuje, pod względem chemicznym, charakter typowy dla żelu krzemionkowego i cechuje ją obecność grup silanolowych. W celu dokładnego określenia charakteru powierzchni mezoporowatych sit molekularnych oraz rozróżnienia różnych typów grup silanolowych wykorzystuje się takie techniki jak: spektroskopię w podczerwieni z transformacją fourierowską (FT-IR), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego wykorzystującą technikę wirowania pod kątem magicznym (^{29}Si MAS NMR) czy analizę termogravimetryczną (TGA).



Rys. 5. Typowe widmo FT-IR dla materiału MCM-41 po kalcynacji w 550°C przez 8 godzin.

Spektroskopia w podczerwieni daje możliwość zbadania natury powierzchni MCM-41 poprzez identyfikację obecnych na niej ugrupowań (Rys. 5.). Wąskie pasmo absorpcyjne obecne przy długości fali $\sim 3745 \text{ cm}^{-1}$ na widmie FT-IR odpowiada wolnym tzw. Izolowanym grupom SiOH na powierzchni [29, 30]. Bardzo szerokie pasmo nieco zaburzone przez fizycznie zaadsorbowaną wodę, pojawia się przy długości fali 3222 cm^{-1} i przypisuje się je grupom silanolem połączonym wiązaniami wodorowymi [31]. Na widmie możliwe jest również zaobserwowanie pasm absorpcyjnych odpowiadających innym ugrupowaniom obecnym na powierzchni badanego materiału krzemionkowego pozostałych po pirolizie organicznej matrycy.



Rys. 6. Widmo ^{29}Si MAS NMR mezoporowatej krzemionki MCM-41.

Technika NMR pozwala określić proporcje ilościowe poszczególnych typów grup silanowych obecnych na powierzchni (Rys. 6.). Na widmach ^{29}Si MAS NMR pik o niskiej intensywności przy przesunięciu chemicznym - 92 ppm odpowiada bliźniaczym grupom silanowym $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2 - \text{Q}^2$. Pik przy przesunięciu chemicznym - 101 ppm (Q^3) przypisuje się pojedynczym, izolowanym grupom silanowym $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$. Wymienione grupy silanowe wykazują największą aktywność chemiczną i biorą czynny udział w reakcjach chemicznej modyfikacji krzemionki. Przesunięcie -110 ppm odpowiada ugrupowaniu (Q^4) przypisywanemu mostkom siloksanowym $\text{Si}(\text{SiO})_4$ powstałym w wyniku kondensacji grup hydroksylowych [29, 32, 33]. Powierzchnia mezoporowatej krzemionki MCM-41 ma charakter podobny do amorficznego żelu krzemionkowego. Pewne różnice wynikają z większej kondensacji powierzchniowych grup silanowych dla materiałów MCM-41, kiedy ich stężenie waha się w granicach od 2.5 do 3 grup SiOH/nm^2 [34]. Jest to znacznie niższe stężenie grup hydroksylowych w porównaniu do w pełni zhydroksylovanego amorficznego żelu krzemionkowego, dla którego przyjmuje się obecność 4.8 grup OH/nm^2 [35]. Stężenie grup silanowych na powierzchni MCM-41 zależy w dużym stopniu od temperatury wygrzewania materiału [7, 26]. Analiza termogravimetryczna żelu krzemionkowego potwierdza, że ogrzewanie surowego materiału MCM-41 w temperaturze około 450 °C prowadzi do częściowej kondensacji grup silanowych obecnych na powierzchni.

Badania stopnia hydroksylacji powierzchni MCM-41 są ważne ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne tego materiału w katalizie i biokatalizie, separacji różnych substancji biologicznie czynnych oraz przy immobilizacji enzymów i adsorpcji leków.

3.2. MCM-48

Materiał MCM-48 także należy do rodziny mezoporowatych materiałów krzemionkowych M41S. Mezoporowata krzemionka MCM-48 wykazuje sześcienną dwuciągłą mezostrukturę (z ang. Bicontinuous Cubic Mesostuctures) i należy do grupy przestrzennej Ia3d (No. 230). Monnier jako pierwszy zaproponował schemat struktury wewnętrznej adsorbentu MCM-48 [14], w której wewnętrzna przestrzeń podzielona jest na dwa równoległe rozdzielone heliakalne systemy porów (3 D), które biegną względem siebie pod kątem 120°.

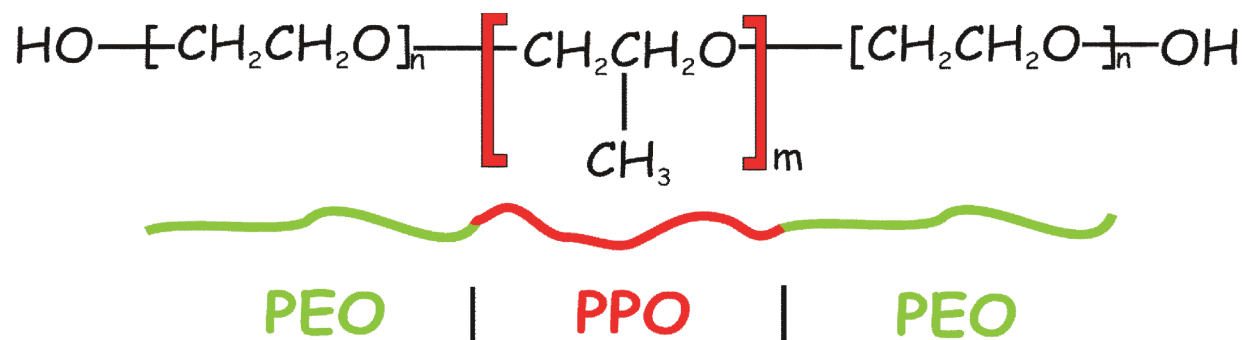
Materiał MCM-48 charakteryzuje się wąskim rozkładem objętości porów oraz dużą powierzchnią właściwą dochodzącą do 1800 m^2g^{-1} . Szczególnie interesującą właściwością tego materiału jest obecność nieuporządkowanych mikroporów w zakresie 0.5 do 0.8 nm, które łączą mezopory. Grubość amorficznych krzemionkowych ścian wynosi ok. 0.80 nm [36]. Formowanie materiału MCM-48 zachodzi w przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej sferycznych micel zbudowanych z surfaktantu. Głównym parametrem regulującym kształt powstających agregatów micelarnych jest właściwy dobór stosunku stężeń źródła krzemionki i surfaktantu [37]. Obecnie najczęściej stosowanym środkiem porotwórczym używanym w syntezie MCM-48 są surfaktanty typu Gemini o różnej długości łańcuchów węglowodorowych $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (skrót C_{n-s-m}) [38, 39]. Podobnie jak MCM-41 materiał MCM-48 wykazuje zbyt małą kwasowość oraz reaktywność, wobec czego nie może być wykorzystany w katalizie w formie uzyskanej bezpośrednio z syntezy. W związku z tym poddaje się go różnego rodzaju modyfikacjom, szczególnie poprzez domieszkowanie różnymi jonami metali np. glinu [40], tytanu [41], cynku [42]. Możliwe są także modyfikacje MCM-48 pod kątem otrzymywania materiałów hybrydowych organiczno – krzemionkowych [43].

3.3. MCM-50

Kolejnym przedstawicielem mezoporowatych materiałów krzemionkowych opisanym przez grupę badawczą z Mobil Oil jest materiał MCM-50, o budowie warstwowej. Na dyfraktogramie XRD dla MCM-50 otrzymanego bezpośrednio z syntezy, widoczny jest jeden wyraźny refleks (bądź dwa), wskazujący na pewnego rodzaju uporządkowanie warstwowe materii. Obliczone odległości międzypłaszczyznowe na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych są małe. Ze względu na swoją budowę materiał ten wykazuje bardzo słabą odporność hydrotermiczną [44].

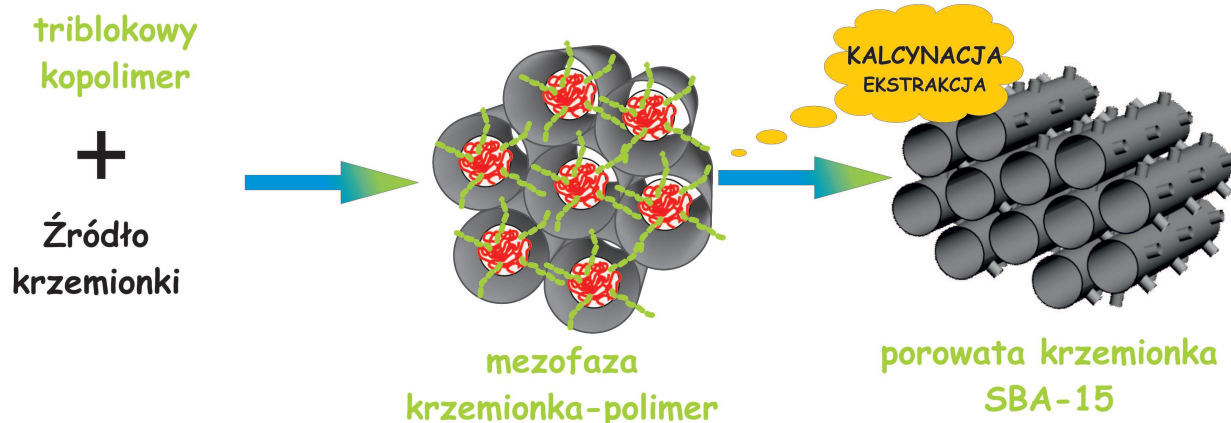
3.4. SBA-15

Amfifilowe triblokowe kopolimery składające się z poli (tlenku etylenu)_x – poli (tlenku propylenu)_y – poli (tlenku etylenu)_x, (PEO)_x – (PPO)_y – (PEO)_x o nazwie handlowej Pluronic w przypadku firmy BASF (Rys. 7), stanowią jedną z najbardziej użytecznych grup surfaktantów, wykazującą zdolność do tworzenia ciekłokrystalicznych struktur.



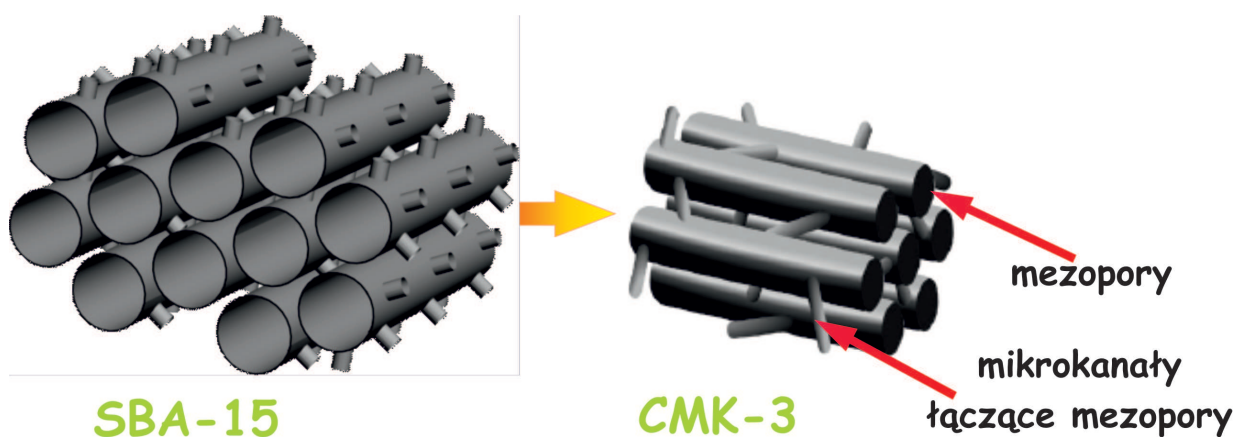
Rys. 7. Budowa triblokowego kopolimeru Pluronic P123.

Polimerowe związki powierzchniowo czynne znalazły zastosowanie w syntezach uporządkowanych materiałów mezoporowatych różnego rodzaju w warunkach silnie kwasowych przy $\text{pH} < 1$. Materiał krzemionkowy SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No.15), otrzymuje się w oparciu o amfifilowe kopolimery triblokowe o różnym stosunku ilościowym tlenków etylenu (EO) do tlenków propylenu (PO) typu PEO-PPO-PEO oraz kopolimery o odwróconej architekturze PPO-PEO-PPO [45, 46]. Uzyskany w ten sposób materiał SBA-15 stanowi krzemionkowo-polimerową mezofazę o uporządkowanej heksagonalnej dwuwymiarowej (2D) strukturze wykazującej symetrię $p6mm$. Kalcynacja bądź ekstrakcja porotwórczej polimerowej matrycy pozwala otrzymać adsorbent wysokoporowaty o powierzchni właściwej sięgającej $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [47] (Rys. 8). Pory tego materiału osiągają rozmiary od 5 do 30 nm, a jego ściany są znacznie grubsze niż w przypadku MCM-41 i mieszczą się w granicach 3-7 nm [46, 48]. Należy podkreślić, że istnieje możliwość kontroli rozmiarów porów oraz grubości ścianek krzemionkowych poprzez odpowiednie dobranie temperatury oraz czasu starzenia roztworu reakcyjnego [45]. W przypadku materiałów SBA-15 rejestruje się obecność mikroporów wewnątrz mezoporowatych ścian krzemionkowych [48, 49]. Mikropory łącząc sąsiadujące mezopory tworzą „koronę mikroporową”. Opisana struktura powstaje na skutek częściowego wbudowywania się fragmentów łańcuchów PEO surfaktantu w ściany mezoporów [50]. Obecność mikroporów w SBA-15 silnie zależy od temperatury prowadzenia syntezy i zanika wraz z jej wzrostem. Ponadto, zbyt wysoka temperatura syntezy powoduje częściowy rozpad polimerowej matrycy w następstwie czego materiał wykazuje znacznie szerszy rozkład objętości porów względem promienia [47].



Rys. 8. Schemat syntezy materiału SBA-15.

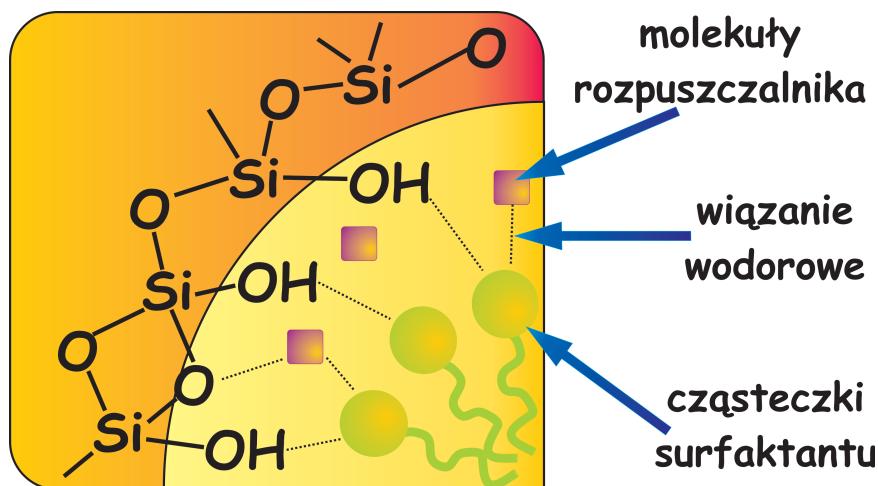
Modyfikacja chemiczna poprzez domieszkowanie SBA-15 jonami glinu [51, 52] bądź tytanu [53] pozwala wykorzystać te materiały w procesach katalitycznych. Warto nadmienić, że SBA-15 znalazł zastosowanie, jako wzorzec do syntezy regularnych mezoporowatych replik węglowych zwanych CMK-X [54, 55]. Obecność mikroporów łączących mezopory krzemionkowej matrycy SBA-15 pozwala zachować regularną strukturę węglową po usunięciu szkieletu krzemionkowego (Rys. 9). Szkielet węglowy powstaje w wyniku pirolizy substancji organicznej (np. sacharozy) wprowadzonej do kanałów krzemionki SBA-15.



Rys. 9. Schemat otrzymywania mezoporowatych replik węglowych w oparciu o SBA-15.

3.5. Materiały mezoporowate o nieuporządkowanej strukturze

Mezoporowate materiały krzemionkowe o nieuporządkowanej strukturze wewnętrznej nie mogą być charakteryzowane poprzez parametry sieciowe komórki elementarnej bądź inne elementy symetrii. Posiadają one jednak dużą powierzchnię właściwą oraz wąski rozkład objętości porów. Ważną zaletą tych materiałów z punktu widzenia katalizy, adsorpcji i separacji składników mieszanin jest łatwość modyfikacji ich powierzchni poprzez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych. Przykładem tego typu materiałów są m. in. te otrzymane zgodnie z mechanizmem syntezy $S^{\circ}I^{\circ}$ oraz $N^{\circ}I^{\circ}$, gdzie S° odnosi się do aminowego surfaktantu ($C_nH_{2n+1}NH_{2(n)}$), N° do niejonowych surfaktantów typu tlenków alkilopolietylenowych ($C_mH_{2m+1}EO_n$) natomiast I° oznacza źródło krzemionki np. tetraetoksylian (TEOS).



Rys. 10. Schemat oddziaływań typu SoIo pomiędzy krzemionką, a surfaktantem.

W przypadku wymienionego mechanizmu syntezy oddziaływania typu mostka wodorowego pomiędzy molekułami częściowo zhydrolizowanego prekursora krzemionkowego (I°), a głowami surfaktantu (S° i N°) poprzedzają proces organizacji struktury i kondensacji krzemionki wokół micel (Rys. 10.). W oparciu o wspomniany mechanizm, stosując porotwórczą matrycę zbudowaną z cząstek amin, otrzymano grupę mezoporowatych sit molekularnych nazywanych HMS (Hexagonal Mesoporous Sieves) [56, 57]. Rodzinę materiałów typu MSU-X (Michigan State University, gdzie X oznacza rodzaj użytego w syntezie surfaktantu) syntezuje się przy zastosowaniu niejonowych surfaktantów polimerowych (PEO) [58, 59]. HMS oraz MSU-X są to mezoporowate materiały krzemionkowe o nieuporządkowanej gąbczastej strukturze, ale wysokiej jednorodności rozmiarów porów. Wykazują też znaczną stabilność termiczną i hydrotermiczną. Do niewątpliwych zalet tych materiałów, można zaliczyć łatwość usuwania porotwórczego ośrodka w procesie ekstrakcji, dzięki czemu, charakteryzują się one znacznie większym stężeniem grup hydroksylowych na powierzchni w porównaniu z kalcynowanymi materiałami syntezowanymi w oparciu o jonowe surfaktanty [57].

Materiały HMS oraz MSU-X podobnie jak MCM-41 poddaje się różnym modyfikacjom m. in. poprzez kowalencyjne wiązanie organicznych grup funkcyjnych [60-62] z powierzchnią bądź przez wprowadzanie domieszek nieorganicznych [63] do szkieletu materiału.

3.6. Zróżnicowanie morfologiczne nanomateriałów

W ostatnich latach obserwuje się burzliwy rozwój inżynierii materiałowej, w szczególności w obszarach związanych z syntezą nowych materiałów nanoporowatych oraz możliwości ich praktycznego zastosowania. Na szczególną uwagę zasługują próby opracowania innowacyjnych procedur prowadzących do otrzymywania nowego typu nanostruktur metodą zol-żel w łagodnych warunkach syntezy. Już niewielkie zmiany parametrów syntezy mogą prowadzić do znacznej modyfikacji supramolekularnej materii dając nieograniczone wręcz możliwości projektowania i syntezy nowych materiałów. Pierwotnie otrzymywane materiały MCM różnego typu charakteryzuje wysokie rozdrobienie cząstek, których rozmiary mieszczą się w granicach $\sim 10 - 100$ nm. W przypadku wielu zastosowań tych materiałów istotnym zagadnieniem jest uzyskanie odpowiedniej formy np. w postaci cienkich warstw na nośnikach nieorganicznych lub polimerowych. Kształt cząstek uzyskanej krzemionki przy zachowaniu unikalnej struktury porów, może w dużym stopniu odbiegać od najczęściej otrzymywanych nieregularnych mikrokryształitów. Różnice w morfologii i strukturze, a tym samym we właściwościach sorpcyjnych wynikają ze stopnia organizacji tych nanostruktur w skali makroskopowej, ale także od właści-

wości ich organicznych i nieorganicznych składników. Tak więc badania nad modelowaniem charakteru chemicznego, ale także kształtem hybrydowych mezofaz jest kluczowym zadaniem w projektowaniu nowych nanostrukturalnych materiałów. Materiały o kontrolowanej strukturze i postaci użytkowej np. drobnego proszku, cienkich warstw [64-67], kulek [19, 68, 69], włókien [70-75], oferują potencjalnie interesujące możliwości aplikacyjne w heterogenicznej katalizie, biokatalizie, adsorpcji, selektywnej separacji, a także w medycynie i farmacji. Bogata literatura dotycząca sposobów otrzymywania różnego rodzaju tego typu struktur dowodzi, iż jest to niesłychanie ciekawy i wdzięczny temat badań. Bez względu na formę zewnętrzną otrzymanego materiału posiada on zwykle uporządkowaną heksagonalną budowę wewnętrzną i silnie rozwiniętą powierzchnię. Uzyskana morfologia silnie zależy od pH środowiska syntezy [67, 76-78], ale ma na nią również wpływ rodzaj składników mieszaniny reakcyjnej, ich wzajemne molowe proporcje [79, 80], rodzaje dodanych współrozpuszczalników oraz warunki prowadzenia syntezy, temperatura [81], tempo mieszania lub jego brak, a także czas starzenia gotowego produktu w mieszaninie posyntezowej.

3.6.1. Włókna krzemionkowe – MSF (mesoporous silica fibres)

Mezoporowate włókna krzemionkowe zbudowane są z uporządkowanych długich kanałów o rozmiarach mezoporów 2 – 4 nm z reguły cylindrycznym kształcie. Ścisłe zdefiniowana nanostruktura wewnętrzna oraz zewnętrzna włókien w skali nano stwarza możliwość zastosowania ich w budowie urządzeń optycznych [71]. Ponadto włókna MSF mogą być wykorzystywane jako nanoreaktory w reakcjach polimeryzacji np. przy otrzymywaniu liniowych włókien polietylenowych [82]

Istnieje kilka metod otrzymywania mezoporowatych włókien krzemionkowych. Do najczęściej stosowanych zalicza się „przedzenie” (spinning) oraz wzrost włókna w warunkach statycznych. Spinning opiera się na wyciąganiu włókien z roztworu zawierającego cząsteczki surfaktantu i źródło krzemionki. Bardzo istotnym problemem związanym z tą metodą jest kontrola lepkości roztworu syntezowego. Włókna uzyskane tą metodą mają długość od 3 do 10 cm i średnicę od 5 do 100 μm [83, 84]. Mezoporowate włókna, można także uzyskać poprzez ich spontaniczny wzrost w roztworze. W metodzie tej bardzo często stosuje się układ dwufazowy składający się z warstwy olejowej zawierającej źródło krzemionki i kwaśnego roztworu surfaktantu. Z równym powodzeniem, można stosować układ jednofazowy w podwyższonej temperaturze [85]. Włókna w warunkach statycznych [70, 71, 73, 74, 86-88] wzrastają po stronie wodnej układu i mają od 100 μm do 5 cm długości oraz 1 – 40 μm średnicy. Kanały tworzące strukturę są wysoce uporządkowane i mogą być ułożone koncentrycznie wokół osi włókna [74, 89] bądź zorientowane równoległe do niej [85, 87].

Na prezentowanych licznie w literaturze obrazach TEM widać, że we włóknach krzemionkowych kanały porów biegną równoległe do ich osi. Włókna charakteryzuje podobna średnica na całej ich długości. Kanały porów biegnąc wzdłuż osi włókna tworzą zagięcia w różnych kierunkach o różnej krzywiźnie. W ten sposób setki kanałów porów formują heksagonalną strukturę wysokouporządkowaną składającą się na mezoporowate włókno krzemionkowe [85, 87]. Syntezę tego typu materiałów przeprowadza się w oparciu o kationowe surfaktanty o różnej długości łańcucha węglowodorowego od C12 do C18 oraz TEOS w różnych temperaturach [87].

Zmiana temperatury oraz warunków syntezy prowadzi do otrzymania krzemionkowych włókien, w których mezopory układają się koncentrycznie wokół osi [87]. Włókna o takiej architekturze, otrzymuje się w układzie jedno lub dwufazowym. W układzie dwufazowym warstwę olejową stanowi sam TEOS (lub TBOS) bądź źródło krzemionki ze współ-

rozpuszczalnikiem, którym może być np. alkohol lub mezytylen. Włókna o architekturze koncentrycznej mogą się składać z segmentów o różnej strukturze i średnicy.

4. Chemiczne modyfikacje materiału MCM-41

Wszystkie procesy przemysłowe i technologiczne muszą być projektowane w sposób zapewniający opłacalność, a jednocześnie niezwykle istotne jest uwzględnienie wpływu produkcji na środowisko naturalne. Większość procesów katalitycznych bądź adsorpcyjnych przeprowadzana jest w obecności odpowiednio spreparowanego nośnika. Zaletą stałych katalizatorów i adsorbentów jest możliwość ich odzyskiwania ze środowiska reakcji oraz ponownej aktywacji. Właśnie ten czynnik ekonomiczny oraz ekologiczny stymulują poszukiwania, coraz to lepszych i bardziej efektywnych katalizatorów i sorbentów.

Natura centrów aktywnych oraz wielkość powierzchni właściwej wprowadza pewien limit zastosowań tradycyjnych katalizatorów heterogenicznych oraz adsorbentów. W związku z tym, liczba reakcji, które mogą być katalizowane, a także liczba związków, które mogą być sorbowane jest ograniczona. Katalizatory homogeniczne, które są rozpuszczalne w środowisku reakcji wykazują wysoką selektywność w stosunku do wielu reakcji chemicznych. Stąd, spektrum ich działania jest znacznie większe w porównaniu do katalizatorów stałych. Jednakże, odzyskiwanie oraz ponowna ich aktywacja jest bardzo trudna i kosztowna, a niejednokrotnie wręcz niemożliwa. Reasumując ogólną tendencją jest, więc projektowanie takich materiałów, które łączyłyby zalety katalizatorów stałych z aktywnością i szerokim spektrum działania, oferowaną przez katalizatory homogeniczne. W tym celu prowadzi się poszukiwania nowych adsorbentów o rozwiniętej powierzchni właściwej z jednorodnym rozkładem rozmiarów porów posiadających na powierzchni ściśle określone centra aktywne. Zamierzony cel osiąga się poprzez immobilizację różnych związków organicznych lub nieorganicznych wykazujących aktywność katalityczną na porowatych nośnikach, uzyskując w ten sposób materiały hybrydowe. Jako nośniki stałe mogą być wykorzystywane różne materiały organiczne np. polimery, oraz nieorganiczne np. krzemionka bądź tlenek glinu.

Mezoporowate sita molekularne zbudowane z czystej krzemionki, podobnie zresztą jak inne formy krzemionki nie wykazują aktywności katalitycznej. Odpowiednią aktywność uzyskuje się stosując chemiczną modyfikację ich powierzchni. Właśnie ze względu na unikalne właściwości, a przede wszystkim uporządkowaną strukturę, odpowiednio duże rozmiary porów oraz bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną pozwalającą uzyskać dzięki modyfikacjom dużą koncentrację miejsc katalitycznie aktywnych w stosunku do masy, materiały te wykazują potencjalnie ogromne możliwości wykorzystania w różnych dziedzinach m.in. w medycynie, farmacji, nanotechnologii bądź w innych gałęziach nauki i przemysłu.

Generalnie istnieją dwie metody modyfikacji mezoporowatej krzemionki na etapie jej syntezy. Jednoczesna współkondensacja krzemionki oraz cząsteczek modyfikatora daje możliwość otrzymania wysoce homogenicznego materiału. Jednocześnie z dużym powodzeniem stosuje się posyntezaową modyfikację, która polega na przyłączeniu na powierzchni gotowego nośnika krzemionkowego odpowiednich grup aktywnych. Celem modyfikacji jest zawsze uzyskanie materiału o nowych właściwościach. Modyfikowany sorbent musi wykazywać odpowiednią aktywność w określonych reakcjach chemicznych bądź spełniać rolę specyficznego sorbentu w stosunku do określonych substancji.

4.1. Modyfikacja jonami metali

Wbudowanie w krzemionkowy szkielet różnych heteroatomów takich jak żelazo, gal, tytan, wanad, cyna czy glin powoduje wygenerowanie odpowiednich miejsc aktywnych katalitycznie.

Wymienione modyfikatory, można wprowadzać do struktury metodą współkondensacji lub poprzez posynteżową modyfikację gotowego materiału mezoporowatego.

Metoda współkondensacji polega na formowaniu mikrokryształitów mezoporowatej krzemionki z roztworu surfaktantu zawierającego źródło krzemionki oraz odpowiednią sól heteroatomu [90]. Istnieje również możliwość zastosowania specjalnych surfaktantów, które zawierają jony metali [91], jednak ich dostępność handlowa jest ograniczona. Współstrącanie daje możliwość otrzymania mezoporowatej krzemionki o stosunkowo homogenicznej dyspersji wprowadzonych heteroatomów w całej objętości materiału.

Modyfikacja posynteżowa polega na wprowadzeniu metalu w formie soli do gotowego porowatego materiału krzemionkowego. Obecne na powierzchni ścian krzemionki grupy silanowe tworzą kompleksy z jonami metalu. Metodą tą osiąga się przede wszystkim modyfikację ścian krzemionki poprzez utworzenie warstwy heteroatomów na jej powierzchni. W wyniku pokrycia ścian warstwą metalu otrzymuje się materiał wykazujący znaczną wytrzymałość hydrotermiczną [92].

Modyfikacje mezoporowatej krzemionki generują nowe miejsca aktywne tym samym poszerzają znacznie zakres jej zastosowań. Dzięki temu kilka materiałów tego typu zyskało ogromne znaczenie w katalizie heterogenicznej. Warto tutaj wymienić krzemionkę zawierającą jony tytanu Ti-MCM-41, która stanowi selektywny katalizator reakcji m. in. epoksydacji olefin [93] i utleniania amin [94, 95]. Ponadto, ogromną zaletą tego materiału jest możliwość utleniania dużych molekuł organicznych przy zastosowaniu nadtlenu wodoru jako utleniacza [93]. Podobna reakcja nie może zachodzić na katalizatorach mikroporowatych z powodu ograniczeń przestrzennych. Sukces krzemionki modyfikowanej tytanem zastosowanej jako selektywny katalizator zapoczątkował ogromne zainteresowanie możliwością wprowadzania różnych atomów metali przejściowych takich jak chrom, wanad czy mangan [96] do struktury materiału. Obecnie syntezuje się porowatą krzemionkę zawierającą inne metale np. złoto [97], srebro [98], cynę [99, 100], żelazo [101], mangan [102] czy cyrkon [103, 104].

4.1.1.MCM-41 domieszkowany jonami glinu

Jednym z najlepiej poznanych mezoporowatych katalizatorów krzemionkowych jest MCM-41 modyfikowany jonami glinu. Metody otrzymywania materiałów typu Al-MCM-41 [7, 8, 26, 105], Al-MCM-48 [8], Al-MSU-1 [58] szeroko opisano w literaturze. W zależności od metody domieszkowania glinu stosowane są różne jego źródła, a do najczęściej używanych można zaliczyć Catapal B glinu, siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3$, ortofosforan glinu, glinian sodu, czy acetyloacetonian glinu. Badania dyfraktometryczne XRD i adsorpcji azotu dowodzą, że dodatek glinu do mieszaniny reakcyjnej MCM-41 wpływa na pogorszenie stopnia uporządkowania struktury [26]. Wielkość defektów strukturalnych rośnie wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzonego glinu [106]. Wykorzystanie do badań znanych technik spektroskopowych (FTIR, NMR, Spektroskopia Ramanowska) pozwalają określić wpływ obecności domieszek glinu na strukturę oraz właściwości kwasowe powierzchni materiału.

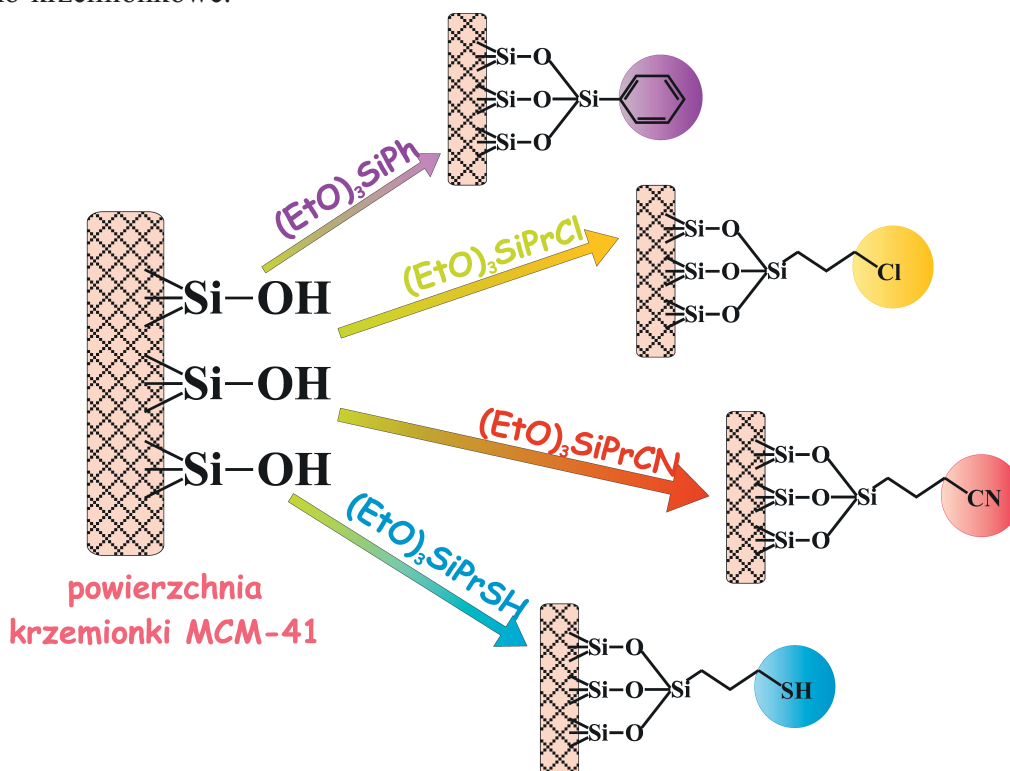
Niezwykle przydatnym narzędziem pozwalającym określić sposób rozproszenia atomów glinu w strukturze krzemionki jest magnetyczny rezonans jądrowy ^{27}Al MAS NMR, który pozwala rozróżnić atomy glinu wbudowane w sieć krzemionkową od tych tworzących odrębną fazę [102, 105]. Przy przesunięciu chemicznym 52 ppm dla materiałów Al-MCM-41 po kalcynacji w widmie ^{27}Al NMR pojawia się pojedynczy sygnał odpowiadający tetraedrycznie skoordynowanym atomom glinu $[AlO_4]$ wbudowanym w krzemionkowy szkielet [90]. Miejsca te nadają charakter kwasowy mezoporowatej krzemionce Al-MCM-41 i mogą mieć charakter centrów aktywnych Brönsted'a lub Lewis'a w zależności od rodzaju syntezy [107]. W trakcie termicznej degradacji micelarnej matrycy w wysokich temperaturach w materiałach porowatych

zawierających domieszki glinu otrzymanych metodą współkondensacji zachodzi proces dealuminacji, który spowodowany jest głównie hydrolizą szkieletu glinowego w obecności pary wodnej generowanej w trakcie spalania surfaktantu. Jako wynik częściowej dealuminacji glinokrzemionki w trakcie kalcynacji w temperaturze 400 °C pojawia się na widmie ^{27}Al NMR sygnał rejestrowany przy przesunięciu chemicznym $\sim 0 - 30$ ppm. Odpowiada on oktaedrycznie skoordynowanym atomom glinu tworzącym oddzielną fazę atomów nie wbudowanych w szkielet krzemionki [26]. Materiały o uporządkowanej strukturze typu Al-MCM-41 wykazują znacznie silniejszą tendencję do dealuminacji, w trakcie wygrzewania w wysokich temperaturach, w porównaniu do typowych zeolitów glinokrzemowych.

Wyniki uzyskane metodą temperaturowo programowanej desorpcji potwierdziły, że kwasowość mezoporowatego Al-MCM-41 jest porównywalna z charakterem kwasowym amorficznych glinokrzemianów. Jednocześnie, jest znacznie mniejsza aniżeli kwasowość zeolitów takich jak USY lub H-mordenit [105]. Pomimo mniejszej kwasowości katalizatory typu Al-MCM-41 wykazują większą aktywność w hydrokrakingu ropy naftowej w umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury w porównaniu z zeolitami [108]. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że grupy silanolowe w materiale czysto krzemionkowym Si-MCM-41 nie posiadają charakteru kwasowego. Temperaturowo programowana desorpcja TPD-MS [109] pirydyny (Py) i dimetylopirydyny (DMPy) pozwala ocenić charakter kwasowy powierzchni krzemionki modyfikowanej jonami glinu Al-MCM-41. Pirydyna (Py) w temperaturze 300 °C adsorbowana jest na centrach kwasowych Brönsted'a i Lewis'a natomiast DMPy ulega selektywnej adsorpcji jedynie na kwasowych centrach Brönsted'a [110].

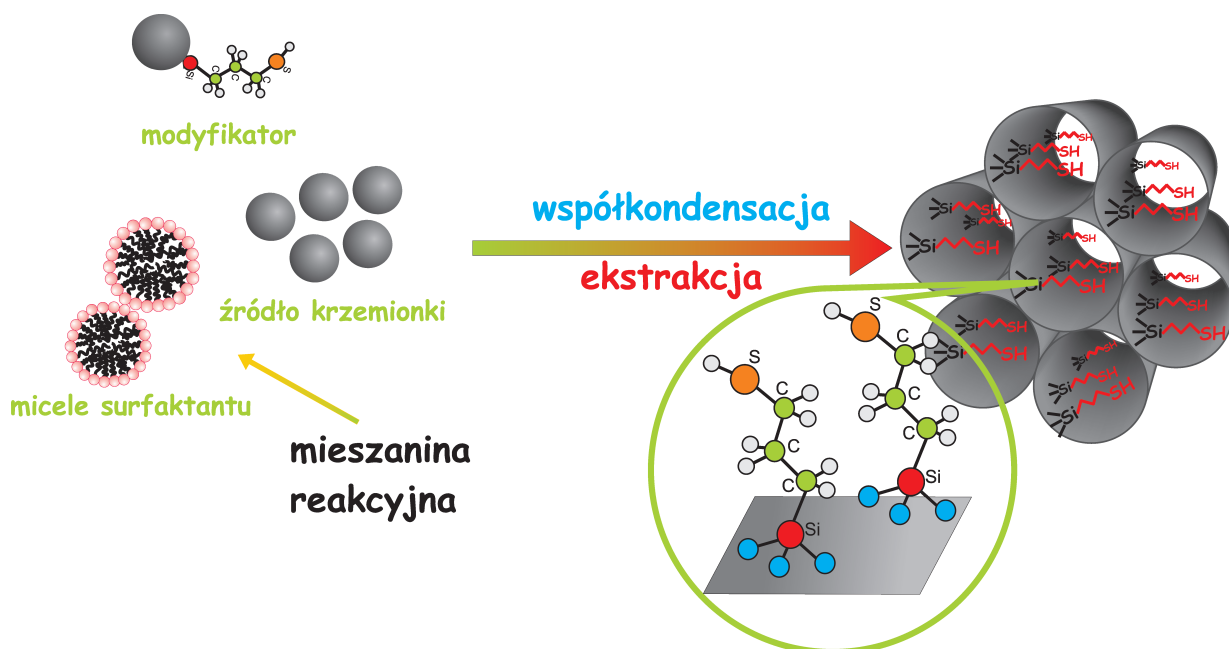
4.2. Kompozyty krzemoorganiczne

Przydatność analityczna sorbentów bądź katalizatorów związana jest z obecnością odpowiednich centrów aktywnych na powierzchni. Immobilizacja organicznych grup funkcyjnych na powierzchni mezoporowatej krzemionki MCM-41 pozwala uzyskać materiały hybrydowe organiczno-krzemionkowe.



Rys. 11. Posyntezyowa modyfikacja powierzchni kalcynowanej krzemionki typu MCM-41.

Generalnie istnieją dwie metody umożliwiające wiązanie grup organicznych z powierzchnią MCM-41. Jedną z nich jest kowalencyjne wiązanie cząsteczek modyfikatora z atomami krzemu gotowego materiału porowatego. Przykładem tego typu modyfikacji jest silanizacja [111], czyli reakcja krzemoorganicznych modyfikatorów typu chloro bądź alkoksyzkrzemianów z grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni porowatej krzemionki w warunkach bezwodnych (Rys. 11). Efektywność procesu zależy przede wszystkim od budowy oraz ułożenia w przestrzeni użytych modyfikatorów organicznych. Nieodpowiednia geometria tych związków uniemożliwia penetrację wnętrza porów bądź wiązanie ich z powierzchnią krzemionki. Późniejsza modyfikacja jest metodą użyteczną także w przypadku innych materiałów np. SBA-15 [112] i FSM-16 [113]. Główną niedogodność w stosowaniu tej metody stanowi brak kontroli ilości wprowadzanych modyfikatorów organicznych oraz ich rozproszenia w finalnym materiale. Zbyt duża ilość związanych grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki powoduje z reguły powstawanie monowarstwy o charakterze hydrofobowym. W obrębie tej warstewki, sąsiadujące cząsteczki silnie oddziałują między sobą, a w związku z tym otrzymane materiały są mało atrakcyjne pod kątem ich zastosowania w adsorpcji bądź katalizie.



Rys. 12. Modyfikacja MCM-41 metodą współkondensacji trialkoksyzkrzemianów z tetraetoksyilanem.

Znacznie lepsze właściwości wykazują materiały hybrydowe otrzymywane przez współkondensację trialkoksyzkrzemianów z tetraetoksyilanem (TEOS). Metoda ta zaproponowana przez Macquarrie'a [627] oraz Burkett'a i in. [114] obecnie stanowi podstawę otrzymywania nanokompozytów krzemoorganicznych. Zsyntezowane w oparciu o tę metodę hybrydowe sorbenty posiadają organiczne grupy funkcyjne wewnątrz porów kowalencyjnie związane z nieorganicznymi ścianami krzemionkowymi (Rys. 12). Pewną wadą tej metody jest ograniczona ilość organicznego modyfikatora, który można wprowadzić bez zaburzenia regularności struktury finalnego materiału. Dodatek modyfikatora wpływa na proces kondensacji TEOS oraz tworzenie uporządkowanej struktury poprzez zaburzenie formowania miceli surfaktantu. Pomiar dyfrakcji promieni rentgenowskich wskazują, że ilość dodanego organotrialkoksyzkrzemianu do TEOSu nie może przekraczać 25 %, w przeciwnym wypadku obserwuje się znaczne obniżenie stopnia uporządkowania nanokompozytów. Istotnym elementem syntezy materiałów hybrydowych jest sposób usuwania matrycy porotwórczej. W tym przypadku nie jest możliwe

zastosowanie kalcynacji, ponieważ wysokotemperaturowe ogrzewanie materiałów w powietrzu powoduje równolegle z usuwaniem molekuł porotwórczej matrycy wypalanie wprowadzonych grup organicznych. Wobec tego, powszechnie stosowaną metodą jest ekstrakcja. Niektóre źródła literaturowe podają, że ekstrakcja może powodować częściowe niszczenie struktury niektórych hybryd krzemoorganicznych [115]. Współkondensacja stosowana jest do modyfikacji materiałów takich jak: MCM-41 [116], MCM-48 [43], ale także HMS [60] oraz SBA-15 [117]. Metodą współkondensacji uzyskano mezoporowate krzemionkowe materiały z kowalencyjnie związanymi ligandami winylowymi [116], metylowymi, merkaptopropyłowymi, aminowymi oraz innymi [118-120].

Wymienione wyżej metody ograniczają się w zasadzie do modyfikacji jedynie powierzchni samej krzemionki. Istnieje również możliwość syntezowania kompozytów krzemionkowo-organicznych posiadających element organiczny wewnątrz szkieletu krzemionki.

Materiały typu PMOs (z ang. periodic mesoporous organosilicas) stanowią odrębną klasę mezoporowatych kompozytów krzemoorganicznych syntezowanych przy użyciu mostkujących sisesquioxanów $(RO)_3Si - R' - Si(OR)_3$ jako źródła krzemionki w procesie zol-żel [121]. Dzięki temu, charakteryzują się obecnością organicznych grup wbudowanych w ściany porów. Wcześniej opisane hybrydowe mezofazy miały powierzchnię porów pokrytą organicznym modyfikatorem, natomiast grupy funkcyjne wprowadzone w PMOs stanowią integralną część szkieletu [122-125] jako rozproszone molekularnie ligandy mostkujące. Zmiana rodzaju organicznego mostka R' [122, 125-127] w stosowanym prekursorze pozwala kontrolować w szerokim zakresie właściwości powierzchniowe i strukturalne uzyskiwanego materiału. Dzięki temu materiały te różnią się naturą wbudowanych ligandów przy jednoczesnym zachowaniu struktury porów oraz wąskiego rozkładu ich objętości. Z powodzeniem przeprowadzono m.in. syntezy materiałów krzemionkowych z wbudowanymi grupami np. metylenowymi [121, 124], etylenowymi [127, 128] fenyłowymi [121], pierścieniami benzenowymi [126, 129]. Ponadto, możliwe jest dalsze modyfikowanie powierzchni periodycznych kompozytów krzemoorganicznych poprzez dalsze wiązanie na ich powierzchni innych grup funkcyjnych. W ten sposób, przykładowo, Inagaki i współpracownicy wiązali kwasowe grupy propylosulfonowe $(-C_3H_6SO_3H)$ do warstwy benzenowej lub krzemionkowej materiału hybrydowego [130].

Literatura

- [1] *Pure Applied Chemistry*, IUPAC manual of symbols and terminology, **31** (1978) 578
- [2] J.W. McBain, in: *The Sorption of Gases and Vapour by Solids*, G. Routledge & Sons Ltd, London, 1932
- [3] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 988
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 1535
- [5] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, (1993) 680
- [6] Mobile Oil Co., J.S. Beck, C.T.W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth and J.C. Vartuli, 1991, WO 91/11390
- [7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834
- [8] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [9] Sylvania Electric Products Inc., V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, US Patent 3, 556, 725, 1971
- [10] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, **10** (1997) 283
- [11] D.F. Evans, H. Wennerström, in: *The Colloidal Domain*, VCH, New York, 1994, p. 516.
- [12] A. Sayari, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (H. Chon, S.I. Woo, S.-E. Park, Eds.), Elsevier, Vol. **102**, 1996, pp. 1
- [13] C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **2** (1993) 27
- [14] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, *Science*, **261** (1993) 1299

- [15] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, **267** (1995) 1138
- [16] A. Galarneau, F.D. Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M.F. Ottaviani, *J. Coll. Interf. Sci.*, **201** (1998) 105
- [17] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317
- [18] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, in: *Characterization of Porous Solids IV* (B. McEnaney, J.T. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Eds.), The Royal Society of Chemistry, London, 1997, p. 81
- [19] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Advanced Materials*, **9** (1997) 254
- [20] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1682
- [21] O. Franke, J. Rathouský, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange, Eds.), Elsevier, Vol. **91**, 1995, pp. 309
- [22] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36** (2000) 545
- [23] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3651
- [24] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309
- [25] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373
- [26] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **2** (1993) 17
- [27] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 95
- [28] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **65** (2003) 1
- [29] M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 261
- [30] Andreas Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 3287
- [31] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1996) 2694
- [32] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4263
- [33] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 1216
- [34] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6525
- [35] L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, **3** (1987) 316
- [36] L.A. Solovyov, O.V. Belousov, R.E. Dinnebier, A.N. Shmakov, S.D. Kirik, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3233
- [37] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker et al., *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2317
- [38] M. Widenmeyer, R. Anwender, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 1827
- [39] O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, D. Desplandier, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12771
- [40] G. Rye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 171
- [41] M. Morey, A. Davidson, G. Stucky, *Micropor. Mater.*, **6** (1996) 99
- [42] M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 309
- [43] S.R. Hall, C.E. Fowler, S. Mann, B. Lebeau, *Chem. Commun.*, (1999) 201
- [44] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, J.S. Beck, W. Schmidt, M.E. Leonowicz, J.D. Luttner, E.W. Sheppard, in *209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry*, Anaheim, CA, 1995, pp 21-25
- [45] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548
- [46] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024
- [47] M. Hartmann, A. Vinu, *Langmuir*, **18** (2002) 8010
- [48] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 1961
- [49] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6817
- [50] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 11925
- [51] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 1621
- [52] A. Vinu, V. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3056
- [53] Z. Luan, E.M. Maes, P.A. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3680
- [54] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7743
- [55] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712

- [56] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368** (1994) 321
- [57] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, **267** (1995) 865
- [58] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **269** (1995) 1242
- [59] T.J.P. Stephen A. Bagshaw, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 1102
- [60] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 188
- [61] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.*, (1998) 1775
- [62] D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961
- [63] T.J.P. Louis Mercier, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 500
- [64] C. Liu, J. Wang, B. Li, *J. Non-Crystall. Solids*, **351** (2005) 409
- [65] K. Valle, P. Belleville, F. Pereira, C. Sanchez, *Nat Mater*, **5** (2006) 107
- [66] E. Prouzet, S. Ravaine, C. Sanchez, R. Backov, *New J. Chem.*, **32** (2008) 1284
- [67] R. Ryoo, C.H. Ko, S.J. Cho, J.M. Kim, *J. Phys. Chem.B*, **101** (1997) 10610
- [68] M. Etienne, B. Lebeau, A. Walcarius, *New J. Chem.*, **26** (2002) 384
- [69] K. Yoshiyuki, K. Kazuyuki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (2008) 025018
- [70] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 97476
- [71] F. Marlow, M.D. McGehee, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 632
- [72] S.P. Naik, I. Sokolov, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116** (2008) 581
- [73] F. Marlow, D. Zhao, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39** (2000) 37
- [74] F. Marlow, F. Kleitz, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 671
- [75] Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 1644
- [76] P. Yang, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 2033
- [77] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *Nature*, **381** (1996) 589
- [78] G.A. Ozin, H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 662
- [79] H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 743
- [80] H.-P. Lin, C.-P. Kao, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 7885
- [81] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1176
- [82] K. Kageyama, J.I. Tamazawa, T. Aida, *Science*, **285** (1999) 2113
- [83] S. Madhugiri, W.L. Zhou, J.P. Ferraris, Balkus K. J, Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **63** (2003) 75
- [84] P.J. Bruinsma, A.Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2507
- [85] J.F. Wang, J.P. Zhang, B.Y. Asoo, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 13966
- [86] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schuth, *Science*, **273** (1996) 768
- [87] J. Wang, C.-K. Tsung, W. Hong, Y. Wu, J. Tang, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 5169
- [88] S. Han, W. Hou, X. Yan, Z. Li, P. Zhang, D. Li, *Langmuir*, **19** (2003) 4269
- [89] F. Marlow, B. Spliethoff, B. Tesche, D.Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 961
- [90] M.M.L. Ribeiro Carrott, F.L. Conceição, J.M. Lopes, P.J.M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramôa Ribeiro, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92** (2006) 270
- [91] J. Bowers, M.J. Danks, D.W. Bruce, R.K. Heenan, *Langmuir*, **19** (2003) 292
- [92] M. Robert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38** (1999) 2930
- [93] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *Chem. Commun.*, (1994) 147
- [94] J.S. Reddy, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.*, **128** (1995) 231
- [95] S. Gontier, A. Tuel, *J. Catal.*, **157** (1995) 124
- [96] F. Rey, G. Sankar, T. Maschmeyer, J.M. Thomas, R.G. Bell, G.N. Greaves, *Topics Catal.*, **3** (1996) 121
- [97] W. Gac, J. Goworek, G. Wójcik, L. Kepinski, *Adsorption*, **14** (2008) 247.
- [98] W. Gac, A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, G. Zukocinski, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **268** (2007) 15
- [99] K. Chaudhari, T.K. Das, P.R. Rajmohan, K. Lazar, S. Sivasanker, A.J. Chandwadkar, *J. Catal.*, **183** (1999) 281
- [100] T.R. Gaydhankar, P.N. Joshi, P. Kalita, R. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **265** (2007) 306
- [101] Z.Y. Yuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *Chem. Commun.*, (1995) 973
- [102] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1018
- [103] P. Salas, L.F. Chen, J.A. Wang, H. Armendáriz, M.L. Guzman, J.A. Montoya, D.R. Acosta, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005) 1123
- [104] L.F. Chen, X.L. Zhou, L.E. Noreña, J.A. Wang, J. Navarrete, P. Salas, A. Montoya, P. Del Angel, M.E. Llanos, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 2443

- [105] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.*, **148** (1994) 569
- [106] R. Ryoo, C.H. Ko, R.F. Howe, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 1607
- [107] V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 793
- [108] A. Corma, A. Martinez, V. Martinezsoria, J.B. Monton, *J. Catal.*, **153** (1995) 25
- [109] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Thermochim. Acta*, **261** (1995) 175
- [110] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Catal.*, **145** (1994) 107
- [111] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roser, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 3532
- [112] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 11465
- [113] T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Langmuir*, **15** (1999) 2794
- [114] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, (1996) 1367
- [115] C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, (1997) 1769
- [116] M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3285
- [117] Y. Liu, J. Peng, S. Zhai, N. Yu, M. Li, J. Mao, H. Qiu, J. Jiang, G. Lai, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, (D. Zhao, S. Qiu, Yi Tang and Ch. Yu, Eds.), Elsevier, Vol. **165** (2007) 127
- [118] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.*, **193** (2000) 283
- [119] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.*, **193** (2000) 295
- [120] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, **182** (1999) 156
- [121] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 9611
- [122] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I.L. Moudrakovski, J.R. Ripmeester, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 3857
- [123] G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, (2000) 419
- [124] T. Asefa, C. Yoshina-Ishii, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 1751
- [125] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3302
- [126] C. Yoshina-Ishi, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, (1999) 2539
- [127] Mark J. MacLachlan, T. Asefa, G.A. Ozin, *Chem. - A Europ. J.*, (2000) 2507
- [128] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, **402** (1999) 867
- [129] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416** (2002) 304
- [130] Q. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 9694