

MEZOPOROWATE MATERIAŁY KRZEMIONKOWE – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono najważniejsze informacje na temat uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (z ang. OMS – *Ordered Mesoporous Silicas*). Rozdział pierwszy zawiera definicję porowatości, krótką charakterystykę materiałów porowatych oraz określenie podstawowych typów porów. Obejmuje on również klasyfikację materiałów porowatych w oparciu o typ obecnych w nich porów oraz ich średnicę a także rodzaj substancji wyjściowych. Znajdują się w nim również przykłady syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, metody ich funkcjonalizacji, a także przegląd najważniejszych grup tych materiałów (M41S, SBA, KIT-1, FSM-16 i inne). W rozdziale drugim opisano przykłady zastosowań OMS w adsorpcji związków organicznych, kationów metali ciężkich, biomolekuł oraz w katalizie.

1. Materiały porowate

Materiały porowate według IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) to ciała stałe posiadające pory, jamy, kanały lub szczeliny, których głębokość jest większa niż szerokość [1]. Należące do tej grupy zeolity, węgle aktywne, żele krzemionkowe czy stosunkowo niedawno odkryte uporządkowane materiały mezoporowate skupiają na sobie uwagę ze względu na potencjalne wykorzystanie ich np. w adsorpcji, katalizie i nanotechnologii. Ze względu na właściwości sorpcyjne materiały te wykorzystywane są do rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych, usuwania zanieczyszczeń z gleby i wody oraz wielu innych procesach.

1.1 Właściwości i charakterystyka materiałów nanoporowatych

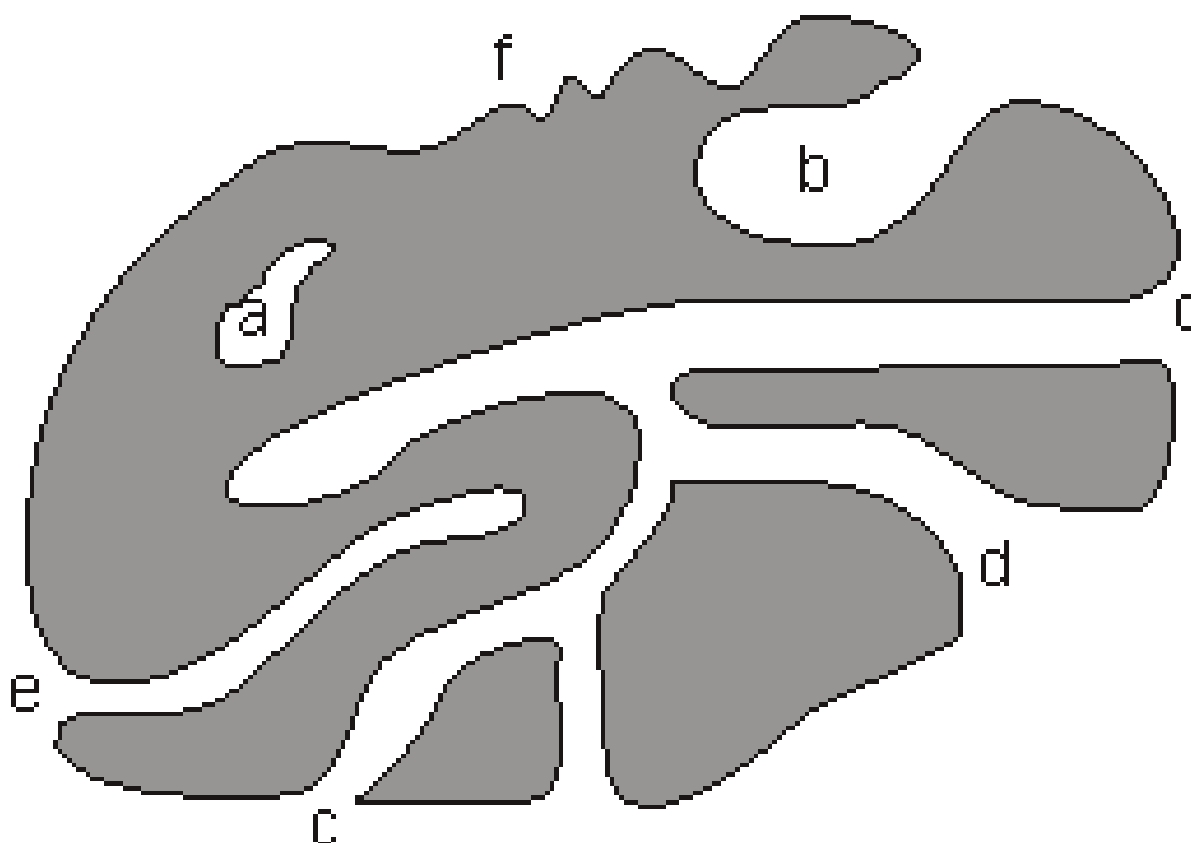
Właściwości materiałów porowatych zależą bezpośrednio od rodzaju porów w nich obecnych. Typy porów zobrazowano na Rysunku 1:

- pory otwarte – (c) mające połączenie z powierzchnią, znajdujące zastosowanie m. in. w adsorpcji i katalizie,
- pory zamknięte – (a) odizolowane od środowiska zewnętrznego, wpływają na właściwości takie, jak: gęstość materiałów, odporność mechaniczna, przewodnictwo cieplne, ale nie biorą udziału np. w adsorpcji; materiały o tego typu porach znajdują zastosowanie jako izolatory termiczne i dźwiękowe.

Pory można podzielić również ze względu na ich kształt na: cylindryczne otwarte na obu końcach (c) i ślepe (e), w kształcie kałamarza (b), lejka (d) lub nacięcia. Porowatości nie można mylić z szorstkością (f) powierzchni ciała stałego. O porowatości mówi się wtedy, gdy nieregularne ubytki w powierzchni mają głębokość większą niż szerokość [1].

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC materiały porowate dzieli się na trzy grupy [2], tj:

- mikroporowate – średnica porów < 2 nm;
- mezoporowate – średnica porów od 2 do 50 nm;
- makroporowate – średnica porów > 50 nm.



Rys. 1. Schematyczny przekrój porowatego ciała stałego [1].

Termin „materiały nanoporowate” odnosi się do substancji posiadających pory, których średnice mieszczą się w granicach od 1 do 100 nm, co oznacza, że obejmuje on wszystkie z wymienionych wyżej grup. Materiały te posiadają unikalny zestaw cech takich, jak: wysoka powierzchnia właściwa, przepuszczalność dla cieczy oraz kształtoselektywność.

Materiały porowate mogą zostać sklasyfikowane również według rodzaju substancji wyjściowych (np. organiczne lub nieorganiczne; ceramiczne lub metaliczne). Zostało to przedstawione w Tabeli 1 [3].

Tabela 1. Klasyfikacja materiałów porowatych ze względu na rodzaj substancji wyjściowych [3].

	Polimerowe	Węglowe	Glino-krzemianowe	Tlenki	Metaliczne
Wielkość porów	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mezo-makro
Powierzchnia właściwa / porowatość	Niska > 0,6	Wysoka 0,3–0,6	Wysoka 0,3–0,7	Średnia 0,3–0,6	Niska 0,1–0,7
Stabilność termiczna	Niska	Wysoka	Średnia-wysoka	Średnia-wysoka	Wysoka
Stabilność chemiczna	Niska-średnia	Wysoka	Wysoka	Bardzo wysoka	Wysoka

Zastosowanie materiałów porowatych w danej dziedzinie jest determinowane przez właściwości, jakie wykazują, np. dobry adsorbent powinien posiadać następujące cechy [3]:

- wysoką pojemnością adsorpcyjną – wiąże się ona z wysoką powierzchnią właściwą, wielkością porów oraz chemią powierzchni adsorbenta,
- wysoką selektywnością – zależy ona od rozmiaru porów, ich kształtu oraz rozmieszczenia, ale również od natury związków budujących adsorbent, jest szczególnie istotna w przypadku adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych,
- korzystną kinetyką adsorpcji – jest zależna od rozmiaru cząstek adsorbentu oraz wielkości porów adsorbenta, w niektórych przypadkach wpływ wywierają również rodzaj wiązania oraz stężenie,
- doskonałymi właściwościami mechanicznymi – adsorbent powinien być wytrzymały mechanicznie, np. aby wytrzymać zginięcie w kolumnach chromatograficznych,
- dobrą stabilnością i wytrzymałością – adsorbenty są często poddawane ostrym warunkom chemicznym, wysokiemu ciśnieniu i temperaturze, dobra stabilność w tych warunkach zapewnia im odpowiednią żywotność,
- niskimi kosztami produkcji.

1.2. Żele krzemionkowe (silikażele)

Jednym z najszerzej stosowanych adsorbentów porowatych jest żel krzemionkowy. Jest to ciało stałe o ogólnym wzorze $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ występujące w licznych formach bezpostaciowych zbudowane z wzajemnie połączonych tetraedrów SiO_4 tworzących nieuporządkowaną sieć [4-6]. Porowate żele krzemionkowe otrzymuje się głównie poniższymi metodami [4]:

- polimeryzacja kwasu krzemowego – jest to podstawowa i najczęściej stosowana metoda syntezy żelu krzemionkowego, w której kwas H_4SiO_4 ulega polimeryzacji z utworzeniem struktury o ogólnym wzorze $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, stosunek SiO_2 do H_2O nie jest stały i zależy przede wszystkim od warunków syntezy żelu. Kserożele o składzie od $10 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do $5 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się w wyniku dehydratacji żelu krzemionkowego,
- agregacja cząstek koloidalnej krzemionki – zawiesina jednorodnych cząstek SiO_2 pod wpływem sił Van der Waalsa ulega koagulacji; dzieje proces ten można precyzyjnie regulować dodając do układu koagulantu.

Odpowiedni dobór parametrów syntezy takich, jak stężenie krzemionki, temperatura czy pH umożliwia regulację właściwości końcowego materiału (np. powierzchni właściwej, objętości porów) [7].

Ze względu na strukturę porowatą żele krzemionkowe dzielą się na trzy grupy [3]:

- szerokoporowate żele krzemionkowe – charakteryzują się powierzchnią właściwą rzędu 250-270 m²/g, objętością porów ok. 0,7 cm³/g i średnicą porów do 30 nm,
- średnioporowate żele krzemionkowe – ich powierzchnia właściwa jest rzędu 550-650 m²/g, objętości porów ok. 1 cm³/g i średnicą porów ok. 7 nm,
- wąskoporowate żele krzemionkowe – posiadają powierzchnię właściwą rzędu 600 m²/g, objętości porów ok. 0,7 cm³/g i średnim promieniu porów poniżej 7 nm.

Żele krzemionkowe stosowane są przede wszystkim do osuszania różnych produktów (pochłaniacze par olejów, pary wodnej, oparów w kuchniach domowych, pochłaniacze gazów w ekssykatorach), osuszania powietrza, gazów przemysłowych, freonów. Silikażele jako związki obojętne chemicznie stosowane są również jako wypełniacze w przemyśle gumowym czy nośniki katalizatorów. Używane są także do rozdzielania węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, chromatograficznego rozdzielania substancji organicznych, pochłaniania tlenków azotu i siarki. Do zalet żeli krzemionkowych należy niska temperatura regeneracji wynosząca około 150°C, obojętność chemiczna, niskie koszty produkcji, niewrażliwość na temperatury dochodzące nawet do 900°C i duża wytrzymałość mechaniczna. Ich największą wadą jest duża wrażliwość na wilgoć.

1.3. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (OMS)

Mezoporowate uporządkowane adsorbenty krzemionkowe obejmują szeroką grupę nieorganicznych materiałów porowatych opartych na krzemionce. Możliwość uzyskania uporządkowanej i jednorodnej struktury porowatej w zakresie mezoporowatości jest o wiele szersza niż w przypadku innych adsorbentów. Materiały te charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania oraz dużymi możliwościami modyfikacji powierzchni, dzięki czemu świetnie sprawdzają się w roli adsorbentów. Na wzmożone zainteresowanie materiałami krzemionkowymi wpłynął również fakt, iż materiały te wykazują wysoką odporność hydrotermalną a metody ich syntezy cechują się dużą uniwersalnością [8].

W połowie lat 80-tych XX wieku, pracownicy firmy Mobil otrzymali materiały nazwane M41S [9-11]. Specyfika procesu syntezy tych związków dawała możliwość regulacji wielkości porów, gęstości rozmieszczenia centrów aktywnych oraz składu. Tradycyjne zeolity nie stwarzały takich możliwości. Bodźcem do poszukiwania nowych materiałów była potrzeba otrzymania adsorbentów dla związków wielkocząsteczkowych, co miało szczególne znaczenie w przemyśle paliwowym.

Materiały krzemionkowe MCM-41 (MCM – *Mobil Composition of Matter*) są pierwszymi zsyntetyzowanymi materiałami mezoporowatymi o uporządkowanej strukturze oraz najdokładniej zbadanymi i najlepiej poznanymi przedstawicielami rodziny związków M41S. Charakteryzują się one heksagonalnym ułożeniem cylindrycznych porów o wąskim rozkładzie średnicy oraz dużą wewnętrzną powierzchnią. Tym, co je odróżnia od tradycyjnych zeolitów jest wielkość porów, która czyni te materiały atrakcyjnymi jako adsorbenty, zwłaszcza dla cząstek o większych rozmiarach [8]. Pomimo faktu, iż budowa ścian materiałów MCM-41 jest amorficzna mają one budowę krystaliczną, co wynika z ich uporządkowanej i periodycznie powtarzającej się struktury [12].

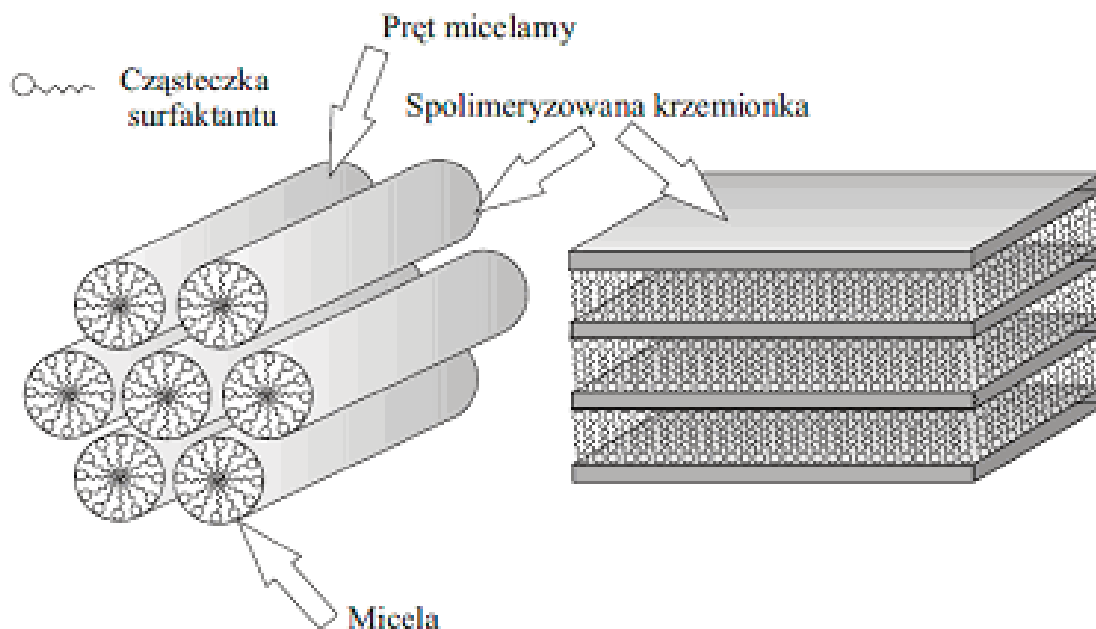
Mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 mają trójwymiarową strukturę regularną (*Ia3d*). MCM-48 syntetyzowany jest przy wysokim stosunku krzem/surfaktant (0,65-1,5)

i w obecności innych niż surfaktant związków organicznych, np. metanolu, etanolu, 2-metylopropan-2-olu. Jako źródło krzemu stosowany jest tetraetoksylan (TEOS) [12]. Mniej znanym przedstawicielem materiałów z grupy M41S jest MCM-50 o budowie lamelarniej.

Materiały z grupy M41S skupiły na sobie wiele uwagi z powodu rozmiaru posiadanych porów, które były nieosiągalne dla dotychczas używanych zeolitów. Jednak rozmiary te również były ograniczone, a ponadto cienkie ściany czyniły je termicznie niestabilnymi. Dlatego też, zrodziła się potrzeba syntezy materiałów o lepszych właściwościach, w szczególności lepszej stabilności mechanicznej i hydrotermalnej oraz większej średnicy porów umożliwiającej adsorpcję dużych cząstek, np. biomolekuł.

W 1998 roku, w wyniku zastąpienia surfaktantów używanych w procesie syntezy kopolimerami blokowymi, otrzymano nowoczesne związki określone wspólnym mianem SBA [13-15]. Jednym z najlepiej dotychczas zbadanych adsorbentów z tej grupy jest SBA-15 o heksagonalnej symetrii. Pomimo faktu, że zarówno MCM-41 jak i SBA-15 posiadają uporządkowanie heksagonalne, różnią się jednak budową: średnicą porów, grubością ścian, a co za tym idzie, również stabilnością.

Powierzchnia właściwa SBA-15 wyznaczona doświadczalnie jest nawet pięciokrotnie większa niż obliczona teoretycznie dla posiadanej przez niego wielkości porów i grubości ścian. Stąd wypływa wniosek, że w budowie SBA-15 oprócz heksagonalnie ułożonych mezoporów, znajdują się również pory o znacznie mniejszych rozmiarach rozproszone w całej objętości materiału i stanowiące ponad 70% jego powierzchni właściwej. Sugeruje się, że znaczna część tych mikroporów znajduje się w ścianach SBA-15 stanowiąc połączenia między uporządkowanymi porami głównymi [16].



Rys. 2. Budowa heksagonalnego MCM-41 (po lewej) oraz lamelarnego MCM-50 (po prawej) [12].

Grubsze ściany krzemionkowe są jedną z głównych cech odróżniających SBA-15 od materiału MCM-41 posiadającego ściany zdecydowanie cieńsze. Rozmiar porów oraz grubość ścian (wpływająca na zdecydowanie lepszą odporność hydrotermalną) mogą być dostosowywane po-

przez zmiany temperatury ogrzewania (35-140°C) oraz czasu prowadzenia reakcji syntezy (11-72 godz.) [13].

Innym przedstawicielem materiałów z grupy SBA jest SBA-16 o symetrii $Im3m$. Jest to porowate ciało stałe posiadające uporządkowanie sześcienną, w którym każda klatka połączona jest z innymi przez osiem małych szczelin, co tworzy wielokierunkową sieć mezoporów. Trójwymiarowa mezoporowata struktura wiąże się z większą dostępnością porów dla cząstek adsorbentu. Te cechy czynią SBA-16 atrakcyjnym materiałem mogącym znaleźć zastosowanie w adsorpcji, katalizie, rozdziale oraz immobilizacji biomolekuł [17].

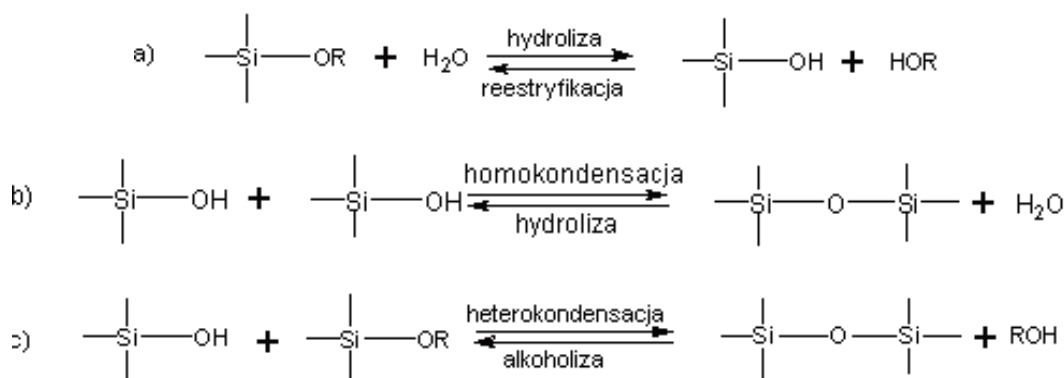
Oprócz wyżej omówionych materiałów mezoporowatych warto wspomnieć o innych grupach:

- **KIT-1** (*Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 1*). Jego struktura składa się z trójwymiarowej sieci bardzo krótkich kanałów. Budową przypomina MCM-41, również proces jego syntezy jest zbliżony, jednak oprócz surfaktantu (chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy) i źródła krzemu, dodaje się sól sodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (Na_4EDTA). KIT-1 został zsyntetyzowany po raz pierwszy przez Ryoo i współpracowników w 1997r [18]. Określany jest również jako LMU-1 (*Ludwig-Maximilians-Universität*).
- **FSM-16** (*Folded Sheet Silica*). W 1990 r. Yanagisawa i wsp. zsyntetyzowali mezoporowaty materiał, dzięki reakcji sodowej formy kanemitu z surfaktantami przy pH wynoszącym 8-9 [9]. Kanemit (wzór ogólny $\text{NaHSiO}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$) jest materiałem o budowie warstwowej, należy do surowców naturalnych, ale może być też otrzymywany sztucznie. Każda warstwa kanemitu zbudowana jest z rozgałęzionych łańcuchów złożonych z tetraedrów SiO_4 , natomiast przestrzenie pomiędzy warstwami wypełniają kationy sodowe. FSM-16 otrzymywany jest w wyniku zastąpienia kationów sodu cząsteczkami surfaktanta. Wprowadzenie kationów alkilotrimetyloamoniowych ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) pomiędzy warstwy kanemitu prowadzi do częściowej kondensacji warstw krzemianów i utworzenia trójwymiarowej sieci SiO_2 . Fazę organiczną usunąć można poprzez kalcynację w wysokiej temperaturze, co pozwala na otrzymanie porowatej struktury krzemionkowej ze specyficzną powierzchnią właściwą wynoszącą nawet ponad 900 m^2/g i heksagonalnym rozmieszczeniem jednowymiarowych kanałów. Yanagisawa i wsp. dowiedli, że istnieje możliwość regulacji szerokości porów poprzez silanowanie ścian oraz zmianę długości łańcucha alkilotrimetyloamoniowego [9]. Chen i wsp. stwierdzili, że warstwy kanemitu są najpierw wypełniane kationami surfaktantu, a następnie (przy pH silnie zasadowym) krzemionka rozpuszcza się powodując rozerwanie struktury kanemitu. W kolejnym etapie cząsteczki surfaktantu tworzą micelle, na których obudowują się krzemiany, a kondensacja grup silanowych wokół miceli prowadzi do powstania materiału FSM-16 [19].
- **HMS** (*Hexagonal Mesoporous Silica*). to heksagonalny mezoporowaty krzemian otrzymany przy użyciu niejonowego surfaktantu jako templat. Materiał ten posiada ściany grubsze niż MCM-41, dzięki czemu posiada też lepszą stabilność hydrotermalną. Pinnavia i wsp. jako pierwsi otrzymali HMS w procesie wykorzystującym pierwszorzędowe aminy w środowisku wodnym i w obecności etanolu jako rozpuszczalnika. Ponadto udowodnili, że templat może zostać usunięty poprzez ekstrakcję gorącym etanolem [20].
- **MMS** (*Mesoporous Molecular Sieves*). Mezoporowate sita molekularne oznaczone tym symbolem są podobne do MCM-41, lecz są uporządkowane tylko w określonym zakresie. Kwon i wsp. otrzymali MMS dzięki użyciu H_2SiF_6 i kationowego templat (CTMAX) lub niejonowych polioksyetylenoglikoli [21].

1.4. Synteza uporządkowanych materiałów krzemionkowych

Synteza mezoporowatych materiałów krzemionkowych oparta jest na procesie zol-żel, który składa się z następujących etapów:

- Hydroliza – seria odwracalnych reakcji hydrolizy grup alkoksylowych cząsteczek monomerów, co zobrazowano na Rysunku 3a;
- Kondensacja – polega na heterokondensacji grup alkoksylowych z silanolowymi lub homokondensacji grup silanolowych pochodzących od monomeru krzemionkowego. Przebieg tych reakcji został przedstawiony na Rysunku 3b i 3c;



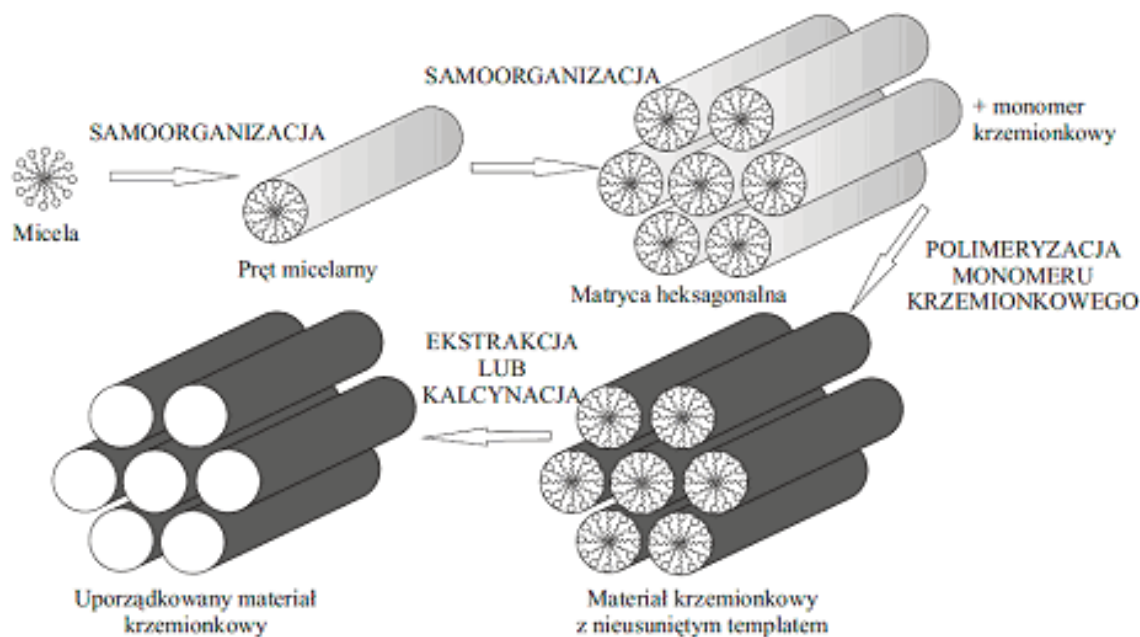
Rys. 3. Reakcje: a) hydrolizy, b) homokondensacji, c) heterokondensacji, zachodzące podczas polikondensacji w metodzie zol-żel [22].

- Żelowanie – proces przechodzenia zolu lub roztworu wielkocząsteczkowego w żel, czyli układ koloidowy, który utracił swoją pierwotną płynność wskutek wzajemnego oddziaływania cząstek zolu. W przypadku syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych modyfikacja procesu zol-żel polega na zahamowaniu etapu żelowania poprzez zastosowanie pH silnie kwaśnego. Kwaśne pH sprzyja hydrolizie (następuje wzmożona produkcja grup hydroksylowych) zaś etap kondensacji jest spowalniany. W takich warunkach krzemionka może dokładnie obudowywać się na micelach utworzonych przez cząsteczki templat, w wyniku czego możliwe jest otrzymanie struktur o dobrym uporządkowaniu;
- Starzenie – produkt otrzymany w wyniku żelowania jest ciałem stałym, jednak jego struktura wciąż się zmienia, co potwierdza m. in. zjawisko synerzy, czyli wydzielania się ośrodka dyspersyjnego z żelu. Proces ten ma duży wpływ na teksturę oraz porowatość produktu końcowego, dlatego ważne jest kontrolowanie warunków, w jakich przebiega starzenie [23];
- Suszenie – w trakcie suszenia usuwane są pozostałości alkoholu, wody i resztek monomeru, który nie przereagował w trakcie syntezy. Powoduje to stratę nawet 95% masy produktu i wiąże się ze zmniejszeniem struktury porowatej, a nawet zanikiem porowatości.

Metodę syntezy zol-żel łączy się z metodą odwzorowania (ang. *templating*), co pozwala na otrzymanie materiału o uporządkowanych, jednakowych porach. Proces ten polega na użyciu surfaktantów lub polimerów blokowych tworzących w odpowiednich warunkach micelle, na których zachodzi polikondensacja monomerów krzemionkowych. Po zakończeniu procesu zol-żel następuje usunięcie matrycy w procesie ekstrakcji lub kalcynacji, a co za tym idzie, uzyskanie materiału o regularnych porach, rozmiarem odpowiadających rozmiarowi usuniętego templat [22].

Proces tworzenia się mezofazy nie jest do końca wyjaśniony. Badacze firmy Mobil Oil zaproponowali dwa mechanizmy tworzenia się fazy ciekłokrystalicznej na przykładzie syntezy MCM-41 [24]:

- LCT (*Liquid Crystal Templating*) – mechanizm ten zakłada samoorganizację cylindrycznych micel w heksagonalną ciekłą strukturę, na której obudowuje się monomer krzemionkowy,
- drugi mechanizm zakłada, że polimeryzacja krzemionki następuje na przypadkowo ułożonych prętach micelarnych a następnie cylindryczne agregaty porządkują się tworząc w efekcie heksagonalną fazę ciekłokrystaliczną.



Rys. 4. Etapy powstawania uporządkowanego materiału krzemionkowego typu MCM-41 [25].

Dzięki uporządkowanej sieci porów materiały krzemionkowe mogą adsorbować wiele substancji fizycznie, jednak aby adsorpcja była efektywniejsza czyniono starania mające na celu wzbogacenie powierzchni tych materiałów grupami funkcyjnymi, które umożliwiałyby adsorpcję chemiczną. Dotychczas opracowano dwie główne metody modyfikacji powierzchni uporządkowanych materiałów krzemionkowych:

- współkondensacja – pozwala ona na modyfikację powierzchni już na etapie syntezy poprzez współkondensację tetraalkoksylianów $(RO)_4Si$ z trialkoksyorganosilanami typu $(R'O)_3SiR$ (gdzie R oznacza rodnik organiczny) w obecności templaty [26, 27]. Metoda ta prowadzi do otrzymania materiału z grupami funkcyjnymi związanymi kowalencyjnie ze ścianami porów (*periodic mesoporous organosilicas* PMO's) i rozłożonymi zazwyczaj bardziej równomiernie niż w materiałach otrzymanych poprzez grafting. Jednak wraz ze zwiększaniem się stężenia $(R'O)_3SiR$ w mieszaninie reakcyjnej z reguły spada uporządkowanie materiału finalnego. Ponadto ilość organicznych grup funkcyjnych, które wiązane są z powierzchnią jest niższa niż wynikałoby to ich stężenia w mieszaninie wyjściowej, co związane jest z faworyzowaniem procesu homokondensacji [28],
- grafting – polega na kowalencyjnym wiązaniu grup funkcyjnych z grupami silanowymi obecnymi na powierzchni materiałów krzemionkowych [29]. Proces ten zachodzi głównie poprzez reakcje organosilanów $(R'O)_3SiR$ z wolnymi grupami silanowymi obecnymi na powierzchni porów. W tej metodzie uporządkowana struktura materiału wyjściowego zostaje zachowana, jednak objętość porów ulega zmniejszeniu (stopień

zmniejszenia objętości porów zależy od wielkości grup funkcyjnych oraz ich ilości na powierzchni [28]. Metoda ta jest bardziej czasochłonna niż współkondensacja [30] jednak materiały otrzymane w ten sposób cechują się lepszym uporządkowaniem niż te, które zostały otrzymane przez współkondensację.

Gama grup funkcyjnych, jakie można umieścić na powierzchni materiałów krzemionkowych jest bardzo szeroka. Dotychczas otrzymano SBA-15 modyfikowane m.in. grupami: aminowymi i aminopropyłowymi [31-33], tiolowymi [32-35], winylowymi [32], sulfonowymi [33] i fenyłowymi [32]. Możliwości funkcjonalizacji powierzchni materiałów krzemionkowych opisano obszerniej w pracy Hoffmanna i wsp. [28].

2. Zastosowanie uporządkowanych materiałów krzemionkowych w adsorpcji i katalizie

Właściwości końcowe uporządkowanych materiałów mezoporowatych takie, jak powierzchnia właściwa, rozmiar porów i ich uporządkowanie mogą być regulowane już w trakcie syntezy, co stwarza olbrzymie możliwości, szczególnie jeżeli chodzi o projektowanie ich struktury porowatej czy funkcjonalizację powierzchni. Funkcjonalizacja pozwala na wbudowanie w strukturę materiału krzemionkowego niemal każdego rodzaju ugrupowań. Możliwe jest również rozproszenie nanocząstek różnych metali w strukturze porowatej materiału, co ma istotne znaczenie w przypadku wykorzystania ich jako katalizatorów. Odkrycie uporządkowanych materiałów mezoporowatych o wysoce uporządkowanej strukturze oraz dużej powierzchni właściwej rozszerza potencjalne możliwości zastosowania adsorbentów w wielu nowoczesnych dziedzinach nauki i technologii [16].

2.1. Adsorpcja

W związku z ciągłym zaostrzaniem dopuszczalnych limitów emisji zanieczyszczeń, przemysł został zmuszony do ulepszania technologii pozwalających na usuwanie zanieczyszczeń z wody i gazów poprodukcyjnych. Dwie główne stosowane do tego celu metody to adsorpcja i rozdział za pomocą membran. Dzięki nim udaje się z powodzeniem usuwać np. takie związki chemiczne, jak SO_2 , NO_x oraz lotne związki organiczne [36].

Zhao i wsp. dowiedli, że materiały MCM-41 zatrzymują lotne związki organiczne, takie jak benzen, czterochlorek węgla czy *n*-heksan znacznie lepiej niż dotychczas stosowane adsorbenty np. zeolity i węgle aktywne [37]. Ueno i wsp. badali przydatność materiałów SBA-15 i SBA-16 do adsorpcji benzenu, toluenu i ksylenu. Wyniki tych badań wskazują, że wymienione materiały mają lepszą selektywność dla benzenu niż dla toluenu i ksylenu [38]. W 2002 przedstawili konstrukcję mikrofluidalnego urządzenia, które zawiera sproszkowany uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy i ma służyć do wykrywania mieszaniny benzenu, toluenu i *o*-ksylenu. Urządzenie to wykrywa benzen na poziomie już ok. 100 ppb [39].

Mezoporowate materiały używane do oczyszczania wody z zanieczyszczeń zarówno antropogenicznych, jak i naturalnych powinny spełniać kilka głównych kryteriów. Wymagania stawiane przed takim materiałem to przede wszystkim: sprawny rozdział, szybka kinetyka reakcji, wysoka pojemność i selektywność oraz możliwość łatwej regeneracji.

Duża szybkość reakcji wiąże się z oczyszczeniem większych ilości wody we względnie krótkim czasie. Duża pojemność pozwala na użycie małych ilości adsorbenta, a jego selektywność wyklucza adsorpcję związków nieszkodliwych z zanieczyszczonej wody. Możliwość regeneracji materiałów mezoporowatych pozwala na ich ponowne użycie [8].

Już w czasach starożytnych człowiek wykorzystywał unikalne właściwości metali, np. trwałość, ciągliwość i przewodnictwo. Procesy wydobywcze oraz szeroko rozpowszech-

nione wykorzystanie produktów zawierających metale doprowadziło do potrzeby odzyskiwania ich z depozytów geologicznych niemal każdego krańca Ziemi. Taka sytuacja doprowadziła do wzrostu zawartości wielu metali w ekosystemach wodnych i naziemnych na całym świecie. Warto pamiętać o tym, że niektóre metale wykazują wysoką toksyczność wobec roślin i zwierząt, dlatego też zrodziła się potrzeba syntezy materiałów, które byłyby przydatne do usuwania zanieczyszczeń.

Liu i wsp. zaprojektowali adsorbent dla rtęci wykorzystując metodę posyntezy funkcjonalizacji materiału MCM-41 grupami merkaptopropylowymi [45]. Pojemność sorpcyjna tego materiału dla rtęci wynosiła 505 mg/g a oczyszczana przez niego woda spełniała wymagania stawiane wodzie pitnej [8].

Materiały mezoporowate wzbogacone grupami organicznymi są dobrymi adsorbentami dla kationów metali ciężkich, np. Pb^{2+} [41,42], Cd^{2+} [41-43], Cu^{2+} [42-44], Zn^{2+} [42,43], Cr^{3+} [43], Ni^{2+} [42,43], Hg^{2+} , [45].

Metale toksyczne takie, jak arsen i chrom tworzą w wodach gruntowych i ściekach przemysłowych aniony tlenowe. Liu i wsp. opracowali selektywny adsorbent dla tych jonów otrzymywany na drodze posyntezy funkcjonalizacji nanoporowatej krzemionki N-(2-etyloamino)-3-propyloamino-trimetoksylsilanem i traktowaniu otrzymanego produktu roztworami soli Cu(II). Adsorbent ten jest selektywny dla chromianów i arsenianów nawet w obecności konkurencyjnych anionów siarczanowych. Niestety w warunkach kwasowych, jakie panują w wodach, w których odnotowano zanieczyszczenia wymienionymi anionami tlenowymi, etylenodiaminowe grupy funkcyjne ulegają protonacji i w związku z tym mogą uwalniać toksyczne jony Cu^{2+} [46]. Yoshitake i wsp. zsyntetyzowali sorbent dla anionów tlenowych poprzez funkcjonalizację materiałów z grup SBA i MCM grupami aminowymi. Przydatność tego adsorbenta była oceniana w warunkach kwasowych, a protonowane aminy wykazały sprawną adsorpcję chromianów i arsenianów bez ryzyka powstania zanieczyszczeń jonami Cu^{2+} [47].

W związku z dużą toksycznością i trwałością radionuklidów obecnych w środowisku naturalnym powstała konieczność ich szybkiej i skutecznej izolacji. Ju i wsp. udoskonalili adsorbenty anionowe przez współkondensację prowadzącą do funkcjonalizacji nanoporowatej krzemionki grupami aminowymi, butyloaminowymi oraz zawierającymi guanidynę. Materiały te wykazały dużą pojemność sorpcyjną dla anionowych kompleksów toru w warunkach silnie kwasowych. Ponadto charakteryzowały się one lepszą selektywnością dla toru z roztworów zawierających tor i uran niż do tej pory dostępne żywice jonowymiennie posiadające czwartorzędowe grupy aminowe [48]. Lin i wsp. opisali syntezę nanoporowatego adsorbenta wykorzystywanego do selektywnego usuwania cezu z zanieczyszczonych wód gruntowych [49]. Przez immobilizację miedzi kompleksami żelazocyjankowymi i z użyciem powierzchni sfunkcjonalizowanej grupami etylenodiaminowymi wyizolowano cez z roztworów wieloskładnikowych zawierających nadmiar sodu i potasu [8].

Wykorzystanie adsorbentów nanoporowatych nie ogranicza się jedynie do adsorpcji metali, równie dobrze spisują się one w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych. Inumaru i wsp. zsyntetyzowali nanoporowatą krzemionkę sfunkcjonalizowaną grupami oktylosilanolowymi, która charakteryzuje się dobrą skutecznością w usuwaniu nonylofenolu z wody [50]. Materiał ten wykazuje lepszą pojemność sorpcyjną dla nonylofenolu niż konwencjonalne węgle aktywne. Nanoporowaty materiał krzemooorganiczny posiadający wysokie powinowactwo do fenolu został otrzymany przez Markowitza i współpracowników [51]. Adsorbent zawierający dietylofenylowe grupy mostkujące wykazuje lepszą pojemność dla *p*-nitrofenolu, *p*-chlorofenolu i *p*-metylofenolu niż krzemionka posiadająca etylenowe grupy mostkujące. Regeneracja takiego adsorbenta może być wykonana poprzez przemycie etanolem. Nie zaobserwowano spadku

właściwości sorpcyjnych po cyklu obejmującym adsorpcję i desorpcję, co umożliwia jego ponowne użycie a co za tym idzie zmniejsza koszty użytkowania.

Szczególnie interesujące jest usuwanie zanieczyszczeń organicznych za pomocą materiałów nanoporowatych zawierających surfaktanty w roli templaty. Technika ta została po raz pierwszy opisana przez Denoyel'a i Rey'a [52]. Udokumentowali oni usuwanie 3-chlorofenolu przez materiał MCM-41 syntetyzowany z użyciem surfaktantów kationowych takich, jak: dodecylotrimetyloamoniowego, tetradecylotrimetyloamoniowego oraz heksadecylotrimetyloamoniowego. Analiza za pomocą spektroskopii w podczerwieni wykazała, że surfaktant nie zostaje wymyty z materiału aż do momentu, kiedy zostaje zastąpiony cząstkami chlorofenolu przy wysokim stężeniu równowagowym. Surfaktanty z dłuższymi łańcuchami wykazują wyższą pojemność sorpcyjną przy niskich stężeniach chlorofenolu [8].

Dzięki funkcjonalizacji materiałów mezoporowatych możliwa jest adsorpcja na nich biomolekuł. Cząsteczki białek mogą ulegać adsorpcji w kanałach SBA-15, dzięki czemu są stabilne nawet w warunkach, w których uległyby denaturacji w roztworze. Imobilizowany w ten sposób cytochrom c zachowuje swoje właściwości utleniająco-redukujące nawet przez kilka miesięcy [16]. Bilirubina jest jednym z głównych metabolitów hemoglobiny, który może być uwalniany do krwi podczas rozpadu krwinek czerwonych [53]. Zbyt duże stężenie bilirubiny we krwi powoduje jej odkładanie się w tkankach włączając w to tkankę mózgową i może powodować uszkodzenia mózgu a nawet śmierć [54]. Dlatego konieczne jest opracowanie adsorbenta, który byłby w stanie selektywnie usuwać bilirubinę z krwi. Tang i wsp. użyli do tego celu SBA-15 modyfikowanego grupami aminopropylowymi [55]. Basaldella i wsp. badali adsorpcję cefaleksyny na SBA-15 modyfikowanym grupami aminowymi i sulfonowymi oraz jej uwalnianie do roztworów wodnych [56]. Tak otrzymany materiał uwalnia zaadsorbowaną cefaleksynę nawet 30 godzin, zatem może być z powodzeniem użyty w kontrolowanym uwalnianiu leków.

2.2. Kataliza

Dzięki pożądanym właściwościom takim, jak duża odporność hydrotermalna oraz duża powierzchnia właściwa, a co za tym idzie wysoka pojemność sorpcyjna, mezoporowate materiały krzemionkowe znalazły również zastosowanie jako nośniki katalizatorów. Materiały czystokrzemionkowe są praktycznie bezużyteczne jako katalizatory, ponieważ nie wykazują kwasowości ani właściwości utleniająco-redukujących. Zatem aby otrzymać aktywny katalizator mezoporowaty należy poddać go wcześniejszemu przygotowaniu, co może być realizowane m. in. poprzez [57]:

- dodanie pojedynczych atomów metali, np. glinu dla reakcji katalizowanych kwasami, cyny lub niobu dla reakcji utleniania [58, 59],
- modyfikacje tlenkami metali, np. tlenkiem molibdenu używanym w metatezie [60, 61],
- immobilizację organicznych, metalicznych lub metaloorganicznych kompleksów na powierzchni materiału krzemionkowego [62, 63].

Z uwagi na fakt, iż tematyka ta jest bardzo rozległa niniejsza praca oprze się wyłącznie na przykładach wykorzystania w katalizie materiałów z grupy SBA-15.

Materiały z grupy SBA-15 zostały użyte między innymi w reakcji epoksydacji olefin za pomocą nadtlenku wodoru. H_2O_2 jest idealnym utleniaczem dla tej reakcji z uwagi na dużą aktywność oraz fakt, iż jedynym produktem ubocznym jego rozkładu jest woda [64-66]. Epoksydacja olefin za pomocą nadtlenku wodoru wiązała się dotychczas z użyciem metali przejściowych oraz silnie zasadowych warunków, co nie było przyjazne dla środowiska oraz powodowało problemy z odzyskiwaniem katalizatora [67]. Yuan i wsp. wykorzystali SBA-15 jako nośnik dla katalizatora będącego cieczą jonową (stopiona sól), używanego w reakcji epoksyda-

cji olefin z wykorzystaniem nadtlenu wodoru [68]. Ciecze jonowe są szeroko stosowane jako katalizatory w szeregu reakcji głównie w dziedzinie chemii organicznej, jednak w przemyśle najczęściej stosuje się katalizę heterogeniczną z uwagi na łatwość oddzielenia katalizatora. Dlatego też zrodziła się potrzeba obsadzenia cieczą jonową odpowiedniego ciała stałego pełniącego rolę nośnika. Idealnym kandydatem okazały się materiały krzemionkowe, głównie dlatego, iż wykazują dużą odporność [48].

W celu użycia materiałów SBA-15 w katalizie wzbogaca się również ich powierzchnię w atomy metali, które zmieniają właściwości wyjściowego materiału, np. włączenie atomów glinu powoduje utworzenie się centrów kwasowych Lewisa oraz Brönsteda na powierzchni otrzymanego Al/SBA-15 [69], dzięki czemu staje się on atrakcyjny jako stały katalizator. Syntezę takich materiałów można przeprowadzić dwiema drogami: przez włączanie atomów metali już na etapie syntezy (współkondensacja) lub przez modyfikacje gotowego materiału krzemionkowego. Od tego, która droga zostanie wybrana zależą właściwości strukturalne i fizykochemiczne otrzymanego katalizatora. Ma i wsp. badali wpływ metody syntezy na właściwości Al/SBA-15 oraz jego aktywność katalityczną w reakcji alkilacji fenolu metodą Friedla-Craftsa [70]. Ten sam zespół badawczy zsyntetyzował Al/SBA-16, który został przez nich użyty do *tert*-butylacji fenolu [71]. Hu i wsp. otrzymali materiał SBA-15 wzbogacony atomami kobaltu i wykorzystali go do degradacji fenolu w roztworach wodnych [72]. Kobalt w tak otrzymanym materiale znajdował się zarówno na powierzchni jak i we wnętrzu porów w postaci Co_3O_4 . Istnieje również możliwość wprowadzenia na powierzchnię materiału krzemionkowego jednocześnie dwóch lub trzech heteroatomów, co skutkuje jeszcze lepszą poprawą aktywności i wydajności tak otrzymanego katalizatora w porównaniu do katalizatora tradycyjnie stosowanego w danej metodzie. Na przykład Calleja i wsp. [73] wykazali, że otrzymany przez nich Cr/Al-SBA-15 wykazuje czterokrotnie większą aktywność niż dotychczas stosowany katalizator Philipsa (Cr/SiO_2) [74]. Włączenie cezu do materiałów SBA-15 napotyka trudności ze względu na jego słabe powinowactwo do krzemianów. Jednak synteza bimetalicznego materiału Ce/Fe-SBA-15 o różnym stosunku cezu do żelaza nie napotyka większych trudności, co zostało dowiedzione przez Zhang i wsp. [75]. Bimetaliczny materiał Pt/Pd-SBA-15 został otrzymany przez Liu i wsp. [76]. Materiał ten z powodzeniem został użyty w roli katalizatora w reakcji redukcji nitrobenzenu do aniliny.

Mezoporowate materiały krzemionkowe z uwagi na stosunkowo duży rozmiar porów mogą również zostać użyte w biokatalizie. Przykładem może być immobilizacja lakkazy na SBA-15. Lakkaza jest enzymem obecnym w niektórych gatunkach grzybów, np. *Pleurotus sajor-caju* i wykazującym aktywność między innymi w procesach utleniania. Niestety enzym ten wykazuje niską stabilność, w związku z czym istnieje konieczność jego immobilizacji przed użyciem w biokatalizie. Salis i wsp. wzbogacili powierzchnię SBA-15 grupami aminowymi poprzez reakcję z 3-aminopropyltrimetoksylsilanem, następnie otrzymany produkt poddano reakcji z aldehydem glutarowym i na tak zmodyfikowanym materiale dokonano immobilizacji lakkazy [77].

Kolejną modyfikacją, jakiej mogą zostać poddane mezoporowate materiały krzemionkowe jest naniesienie na ich powierzchnię kwasów tlenowych zawierających w swojej budowie atom lub atomy metalu (ang. *heteropoly acids*, HPA). Kwasy te są wykorzystywane w katalizie z uwagi na ich łatwą dostępność oraz bardzo dużą trwałość zarówno w roztworze, jak i stanie stałym. Niestety mają one małą powierzchnię właściwą (mniejszą niż $100 \text{ m}^2/\text{g}$) i dlatego istnieje konieczność nanoszenia ich na porowatą substancję pełniącą rolę nośnika. Używano do tego celu węgli aktywnych, żywic jonowymiennych oraz porowatych materiałów krzemionkowych [78] i to właśnie te ostatnie okazały się najodpowiedniejsze, ponieważ są obojętne wobec HPA. Początkowo rolę nośnika pełnił materiał MCM-41 jednak został on zastąpiony za pomocą SBA-15 ze względu na lepszą odporność hydrotermalną. Kwasy posiadające atomy metali obsadzone

na SBA-15 znajdują zastosowanie w wielu reakcjach z dziedziny chemii organicznej, np. Satish Kumar i wsp. wykorzystali tak otrzymany katalizator w reakcji *tert*-butylacji fenolu [79].

4. Podsumowanie

Uporządkowane mezoporowate materiały oparte na krzemionce stanowią niezwykle interesującą grupę materiałów porowatych z uwagi na liczne zalety predestynujące ich zastosowania w adsorpcji i katalizie. Do zalet tych należą m.in. rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność uporządkowanych mezoporów o rozmiarach do 30nm i duża stabilność hydrotermalna. W połączeniu z łatwą funkcjonalizacją powierzchni wieloma grupami funkcyjnymi oraz możliwością wprowadzenia nanocząstek metali daje to możliwość precyzyjnej regulacji właściwości końcowego materiału, często nawet już na etapie syntezy.

Przedstawione w niniejszej pracy liczne przykłady zastosowania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jako adsorbentów i nośników katalizatorów uwiadcniają olbrzymie zainteresowanie nimi wielu ośrodków badawczych na świecie. Użycie tych materiałów w skali półprzemysłowej i przemysłowej wydaje się być kwestią czasu; najpoważniejszą barierą jest wciąż wysoka cena w porównaniu z innymi grupami materiałów porowatych takimi jak węgle aktywne czy zeolity.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie badań nad uporządkowanymi mezoporowatymi materiałami krzemionkowymi w ramach grantu N N204 111135.

Literatura

- [1] IUPAC, *Recommendations for the characterization of porous solids*, *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994) 1739-1758
- [2] IUPAC Reporting Physisorption Data, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603J
- [3] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty – Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2000
- [4] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1983
- [5] W.A. Weil, *Research*, **3** (1950) 605
- [6] E.A. Hauser, *J. Phys. Coll. Chem.*, **55** (1951) 605
- [7] R.K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York 1979
- [8] M.C. Burleigh, S. Dai, *Functionalized nanoporous adsorbents for enviromental remediation*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, Londyn 2004
- [9] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 988
- [10] J.C. Vartuli, W.J. Roth, T.F. Degnan Jr., *Mesoporous Materials (M41S): From Discovery to Application*, in: *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (J.A. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera, Eds.), **3** (2004) 1797
- [11] (a) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710, (b) J.S. Beck, J.C. Vertuli, J.W. 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
- [12] I. Nowak, M. Ziółek, *Mezoporowate sita molekularne – synteza, charakterystyka, właściwości fizykochemiczne i katalityczne*, w: *Biblioteka Wiadomości Chemicznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2001, str. 5-88
- [13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548
- [14] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024
- [15] C.G. Goltner, S. Henke, M.C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 613

- [16] C. Yu, B. Tian, X. Liu, J. Fan, H. Yang, D. Zhao, *Advances in mesoporous materials templated by nonionic block copolymers*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, London 2004
- [17] R.M. Grudzień, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 5660-5665
- [18] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Shin, J.Y. Lee, in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials* (H. Chon et al., Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) 45
- [19] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **4** (1995) 1
- [20] P.T. Tanev, T.J. Pinnavia, *Science*, **267** (1995) 865
- [21] O.-Y. Kwon, S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, S.-W. Choi, J.M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18** (1997) 663
- [22] M. Barczak, A. Dąbrowski, *Wiad. Chem.*, **62** (2008)
- [23] D.A. Loy, J.H. Small, K.A. DeFriend, K.V. Wilson Jr., M. Minke, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K.J. Shea, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **847** (2005) 99
- [24] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2070-2077
- [25] J. Choma, H. Grajek, W. Burakiewicz- Mortka, M. Kloske *Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych, Ochrona Środowiska*, **28** (2006) 3-22.
- [26] S.L. Burkett, S.D. Sims, M. Mann, *Chem. Commun.*, (1996) 1367-1368
- [27] J.D. Macquaire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996) 1961-1962
- [28] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 3216-3251
- [29] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1556-1561
- [30] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 12650-12657
- [31] T. Tang, Y. Zhao, Y. Xu, D. Wu, J. Xu, F. Deng, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 6004-6009
- [32] M. Barczak, A. Dąbrowski, S. Pikus, J. Ryczkowski, P. Borowski, M. Kozak, *Adsorption*, **16** (2010) 457-463
- [33] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **56** (2010) 191-196
- [34] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2161-2173
- [35] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.*, (2000) 1145-1146
- [36] G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous materials – an overview*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, Londyn 2004
- [37] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q.M. Lu, *Energy Fuels*, **12** (1998) 1051-1054
- [38] Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H. Szhou, T. Yamada, I. Honma, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 804-809
- [39] Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 5257-5262
- [40] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science*, **276** (1997) 923-926
- [41] L. Hajiaghababaei, A. Badieli, M. Reza Ganjali, S. Heydari, Y. Khaniani, G.M. Ziarani, *Desalin.*, **266** (2011) 182-187
- [42] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascon, *J. Hazard. Mater.*, **163** (2009) 213-221
- [43] Y. Zhao, Q. Gao, T. Tang, Y. Xu, D. Wu, *Mater. Lett.*, **65** (2011) 1045-1047
- [44] E. Da'na, A. Sayari, *Chem. Eng. J.*, **166** (2011) 445-453
- [45] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **109** (2008) 513-524
- [46] G.E. Fryxell, J. Liu, T.A. Hauser, Z.M. Nie, K.F. Ferris, S. Mattigod, M.L. Gong, R.T. Hallen, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2148-2154
- [47] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4603-4610
- [48] Y.H. Ju, O.F. Webb, S. Dai, J.S. Lin, C.E. Barnes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000) 550-553
- [49] Y.H. Lin, G.E. Fryxell, H. Wu, M. Engelhard, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 3962-3966
- [50] K. Inumaru, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2000) 903-904
- [51] M.C. Burleigh, M.A. Markovitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 2515-2518
- [52] R. Denoyel, E.S. Rey, *Langmuir*, **14** (1998) 7321-7323
- [53] G. Jin, Q.Z. Yao, S.Z. Zhang, L. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, **C28** (2008) 1480-1488
- [54] Y. Andreu, M. Ostra, C. Ubide, J. Galban, S. Marcos, J. Castillo, *Talanta*, **57** (2002) 343-353
- [55] T. Tang, X. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, J. Xu, F. Deng, *Colloids Surf. B*, **84** (2011) 571-578
- [56] E.L. Basadella, M.S. Legnoverde, *J. SolGel Sci. Technol.*, **56** (2010) 191-196
- [57] R.M. Martin-Aranda, J. Čejka, *Top. Catal.*, **53** (2010) 53:141-153

- [58] I. Nowak, A. Feliczak, I. Nekoksova, J. Čejka, *Appl Catal A*, **321** (2007):40
- [59] M. Boronat, P. Concepcion, A. Corma, M.T. Navarro, M. Renz, S.Valencia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 2876
- [60] T. Oikawa, T. Ookoshi, T. Tanaka, T. Yamamoto, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **74** (2004) 93
- [61] J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro, B. Paredes, *Appl. Catal. A: Gen.*, **284** (2005) 47
- [62] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem Rev*, **106** (2006) 3790
- [63] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero *Chem. Sus. Chem.*, **2** (2009)18
- [64] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchoff, T.C. Williamson, *Chemische Technik*, **24** (1994) 38
- [65] *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (G. Strukul, Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992
- [66] *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives* (C.W. Jones, Ed.), RSC, London, 1999
- [67] R. Sheldon, *Green Chem.*, **2** (2000) G1
- [68] C. Yuan, Z. Huang, J. Chen, *Catal. Commun.*, **24** (2012) 56-60
- [69] S. Sumika, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 1111
- [70] J. Ma, L.S. Qiang, J.F. Wang, X.B. Tang, D.Y. Tang, *J. Porous Mater.*, **18** (2011) 607-614
- [71] J. Ma, L.S. Qiang, J.F. Wang, D. Tang, X.B. Tang, *Catal. Lett.*, **141** (2011) 356-363
- [72] L. Hu, X. Yang, S. Dang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **102** (2011) 19-26
- [73] G. Calleja, J. Aguado, A. Carraro, J. Moreno, *Appl. Catal. A: Gen.*, **316** (2007) 22
- [74] Y. Hang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, Y. Kong, X. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 393-401
- [75] Y. Zhang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 393-401
- [76] C. Liu, R. Tan, N. Yu, D. Yin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131** (2010) 162-169
- [77] A. Salis, M. Pisano, M. Monduzzi, V. Solina, E. Sanjust, *J. Molec. Catal. B: Enzymatic*, **58** (2009) 175-180
- [78] Á. Molnar, T. Beregszászi, Á. Fudala, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi, in: *Supported Reagents and Catalysts in Chemistry* (B.K. Hodnett, A.P. Kybett, J.H. Clark, K. Smith, Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1998) 25
- [79] G. Satish Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **260** (2006) 49-55