

# MEZOPOROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE UZYSKIWANE NA BAZIE KRZEMIONEK

Opracowanie skoncentrowano na omówieniu nowej klasy porowatych materiałów węglowych uzyskiwanych w oparciu o zastosowanie krzemionkowych szablonów strukturotwórczych. Przedstawiono podstawowe typy struktur replik węglowych wraz z ich krótką charakterystyką fizykochemiczną. Uwagę skierowano na przybliżenie strategii syntezy omawianych materiałów. Zademonstrowano podstawowe kierunki badań w poszukiwaniu aplikacji replik węglowych w procesach technologicznych opartych na adsorpcji i katalizie.

## 1. Wprowadzenie

Porowate materiały węglowe o uporządkowanej strukturze porów zwracają uwagę badaczy ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne w adsorpcji, katalizie, magazynowaniu energii, elektrochemii oraz oczyszczaniu powietrza i wody [1-4]. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), ze względu na średnicę porów (d) materiały porowate dzieli się na trzy grupy:

- |                  |                 |
|------------------|-----------------|
| a) mikroporowate | $d < 2$ nm      |
| b) mezoporowate  | $2 < d < 50$ nm |
| c) makroporowate | $d > 50$ nm     |

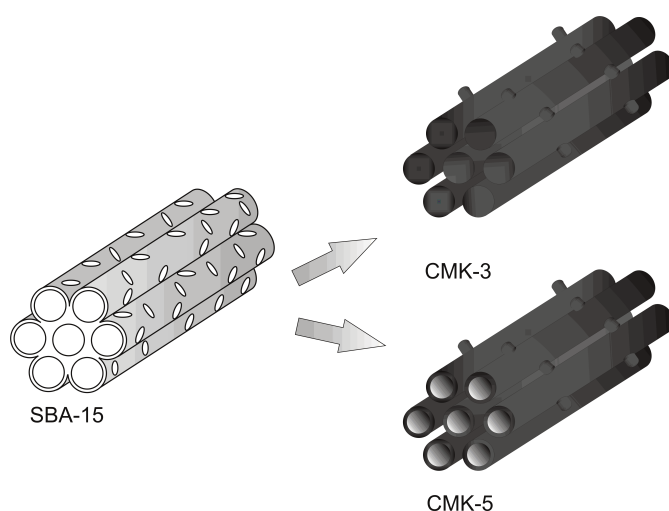
Właściwa struktura węglowa jest zazwyczaj otrzymywana na drodze karbonizacji odpowiedniego prekursora pochodzenia naturalnego lub syntetycznego połączonej z następczą aktywacją [2,5]. Utworzenie uporządkowanej mezostruktury, w której występują znacznie szersze pory niż w mikroporowatych węglach aktywnych, pozwala oczekiwać, że materiały te będą wykazywać atrakcyjne właściwości m.in. w adsorpcji dużych hydrofobowych cząsteczek (tj. witamin, barwników), w procesach transformacji węglowodorów (ograniczenie problemów dyfuzyjnych w wewnątrz-ziarnowym transporcie większych molekuł), rozdzielaniu chromatograficznym. Innym obiecującym zastosowaniem replik jest ich wykorzystanie jako materiałów elektrodowych w bateriach litowych-jonowych [2,6].

W 1986 roku Knox i współpracownicy [7] opisali pierwszą syntezę mezoporowatych struktur węglowych przy użyciu metody negatywowego odwzorowania sferycznych cząstek żelaznego krzemionkowego. Zainteresowanie uporządkowanymi materiałami węglowymi wzrosło w 1999 r., kiedy Ryoo i współpracownicy [8] zaprezentowali udaną syntezę sita węglowego z wykorzystaniem templatów w postaci mezostrukturalnej krzemionki. Stanowiło to impuls do podjęcia zaawansowanych badań nad możliwościami otrzymywania oraz zastosowania szerokiej grupy replik węglowych. Poszukiwania zostały skierowane na wykorzystanie różnorodnych matryc krzemionkowych (tzw. twardych templatów) oraz prekursorów węglowych, które odpowiednio dobrane w optymalnych warunkach syntezy prowadzą do uzyskania wysublimowanych materiałów węglowych (grafitopodobnych) o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej oraz jednorodnym rozkładzie kształtów i wielkości porów. Wysoki stopień uporządkowania strukturalnego tej klasy materiałów znajduje potwierdzenie w obrazach dyfrakcyjnych wykazujących obecność charakterystycznych refleksów przypisywanych równomiernie rozmieszczonym kanałom. Syntetyzowane repliki węglowe zaliczane są do klasy materiałów opisywanych symbolem CMK- $n$  będącym akronimem *Carbon Mesostuctured by KAIST* (Korea Advanced Institute of Science and Technology, w którym po raz pierwszy otrzymano tego typu materiały) [9]. Wartość  $n$  określa typ otrzymanej struktury repliki węglowej na bazie użytego twardego templatów. Zarówno sita krzemionkowe, jak i repliki węglowe z uwagi na wysoko uporządkowaną strukturę porów określane są mianem materiałów krystalicznych. W Tabeli 1 zebrano informacje o strukturze oraz typie matryc krzemionkowych używanych do syntezy dotychczas opisanych materiałów CMK- $n$ .

**Tabela 1.** Symetria materiałów CMK- $n$  oraz templatów krzemionkowe używane do ich syntezy [9].

Materiał CMK- $n$	Twardy templat stosowany w syntezie	Symetria repliki węglowej
Materiały otrzymywane przez całkowite wypełnienie porów templatów		
CMK-1	MCM-48	regularna, $I4_132$
CMK-2	SBA-1	regularna, $Pm3n$
CMK-3	SBA-15	heksagonalna 2D, $p6mm$
CMK-4	MCM-48, FDU-5	regularna, $Ia3d$
CMK-6	SBA-16	regularna, $Im3m$
CMK-8	KIT-6	regularna, $Ia3d$
Materiały otrzymywane przez depozycję filmu węglowego w porach templatów		
CMK-5	SBA-15	heksagonalna 2D, $p6mm$
CMK-7	SBA-16	regularna, $Im3m$
CMK-9	KIT-6	regularna, $Ia3d$

Pierwszym szablonem krzemionkowym, na bazie którego Ryoo i współpracownicy [8] zsyntetyzowali replikę węglową CMK-1, było sito molekularne MCM-48. Rok później Jun i współpracownicy [10] zaprezentowali syntezę materiału CMK-3, będącego negatywem sita krzemionkowego SBA-15.

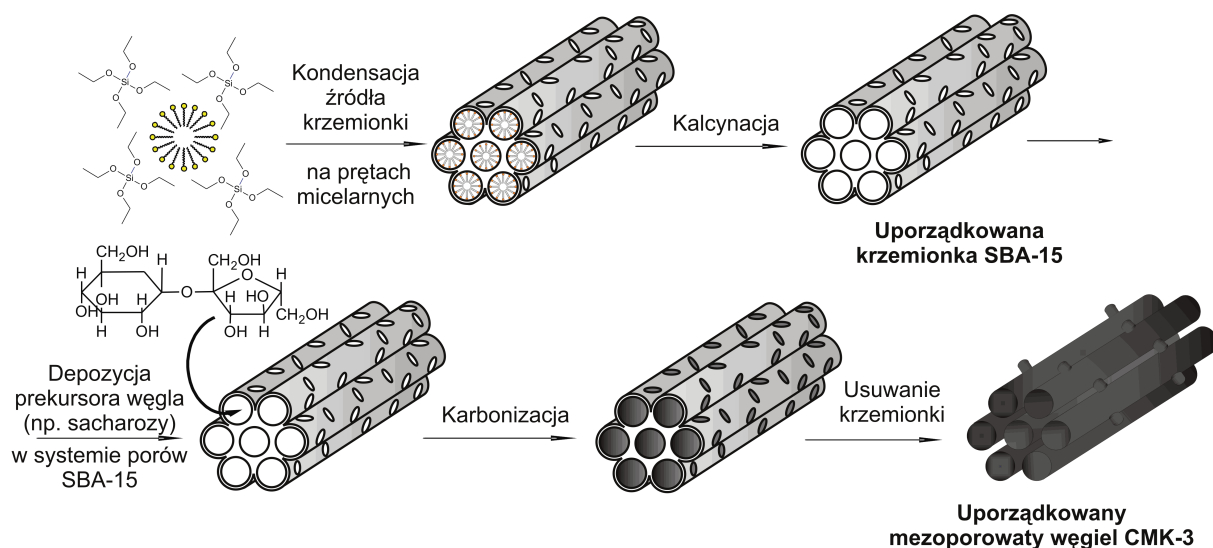


Rys. 1. Struktura replik typu CMK-3 oraz CMK-5.

Materiały CMK-n mogą tworzyć nanopręty przez całkowite wypełnienie porów szkieletów (np. CMK-2 otrzymywany z SBA-1, CMK-3 z SBA-15 czy CMK-4 z MCM-48) lub nanorurki węglowe przez depozycję mniejszych ilości materiału węglowego w postaci filmów na wewnętrznych powierzchniach systemu porów  $\text{SiO}_2$  (np. CMK-5 z SBA-15) [1,11]. Strukturę replik węglowych (nanoprętów oraz nanorurek) otrzymywanych z użyciem krzemionki typu SBA-15 zademonstrowano na Rys. 1.

## 2. Synteza replik węglowych

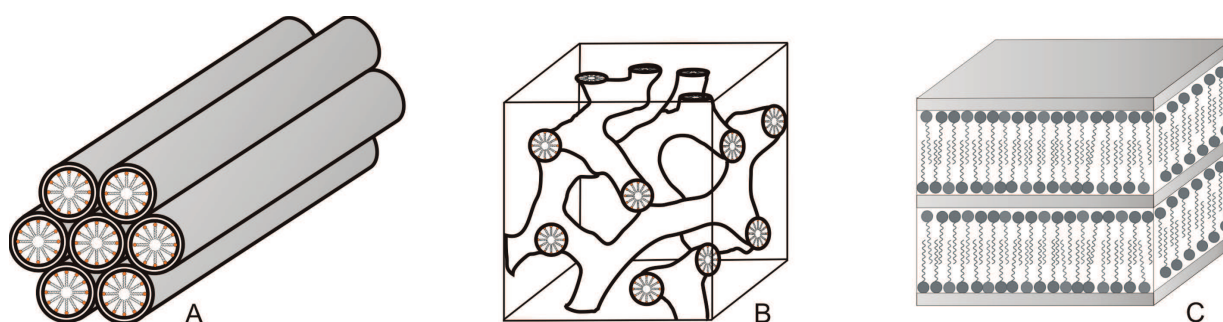
Synteza replik węglowych opiera się na czterech zasadniczych etapach: (a) przygotowanie mezoporowatej krzemionki wykorzystywanej następnie jako twardy szkielet, (b) depozycja źródła węgla w porach szkieletu krzemionkowego (najczęściej na drodze mokrej impregnacji lub naparowywania metodą CVD), (c) karbonizacja otrzymanego kompozytu organiczno-nieorganicznego w gazie obojętnym w celu transformacji prekursora węglowego w postać grafitopodobną oraz (d) usunięcie matrycy krzemionkowej za pomocą kwasu fluorowodorowego lub alkaliów [11]. Uproszczony schemat syntezy uporządkowanego węgla mezoporowatego na przykładzie CMK-3 przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Schemat syntezy repliki węglowej CMK-3.

**(a) Preparatyka matryc krzemionkowych**

W 1992 roku pracownicy Mobil R&D Corporation [12-13] opublikowali po raz pierwszy metodę syntezy mezoporowatych sit molekularnych typu M41S. Od tego czasu rozpoczął się szybki rozwój badań nad uporządkowanymi materiałami krzemionkowymi ze względu na ich interesujące właściwości strukturalne i teksturalne tj. układ jednorodnych mezokanałów, dużą odporność termiczną i chemiczną, znaczną objętość porów oraz rozwiniętą powierzchnię właściwą [3,13-15]. Do rodziny krzemionek M41S należą materiały MCM (Mobil Crystalline Materials) syntezowane przy użyciu długołańcuchowych surfaktantów amoniowych jako miękkich templatów (Rys. 3). Strukturę o heksagonalnym uporządkowaniu z cylindrycznymi porami ( $p6mm$ ) przypisuje się materiałowi MCM-41 [16-17]. MCM-48 wykazuje obecność trójwymiarowego systemu kanałów o strukturze regularnej (Ia3d) [17-18]. Z kolei MCM-50 zalicza się do grupy materiałów o budowie lamelarniej ( $p2$ ) [17,19]. W 1998 roku Zhao i współpracownicy [20] opisali pierwszą syntezę nowej klasy grubościennych krzemionek, oznaczonych akronimem SBA-n (Santa Barbara Amorphous), gdzie n oznacza liczbę odpowiadającą określonej strukturze porów oraz zastosowanemu surfaktantowi [21]. Do najbardziej znanych reprezentantów tej rodziny należą: SBA-1 (struktura regularna) [22], SBA-11 (struktura regularna) [20], SBA-14 (struktura lamelarna) [20], SBA-15 (struktura heksagonalna) [20-21] oraz SBA-16 (struktura regularna) [20,22]. Innymi, szeroko badanymi grupami mezoporowatych sit krzemionkowych są: MSU (Michigan State University) [24], FDU (Fudan University Material) [25], HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [26] oraz KIT [27].



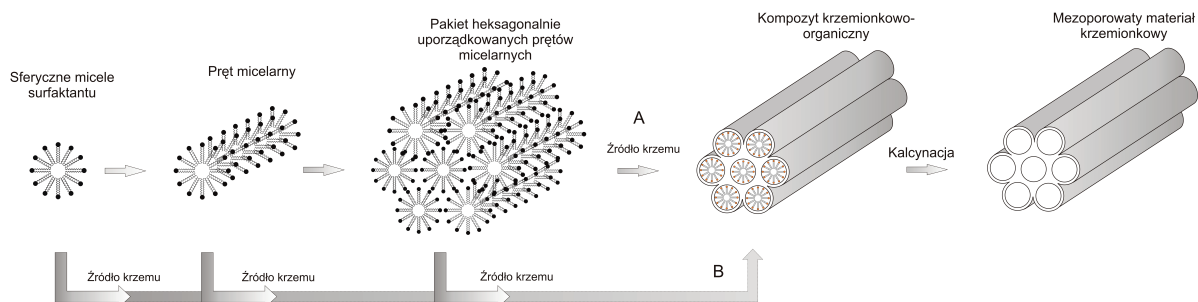
**Rys. 3.** Struktura wybranych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny M41S (A – MCM-41, B – MCM-48, C – MCM-50).

Synteza uporządkowanych materiałów krzemionkowych bazuje na wykorzystaniu miękkich templatów, którymi mogą być kationowe, anionowe bądź niejonowe środki powierzchniowo czynne (surfaktanty). O uporządkowaniu surfaktantu z wytworzeniem określonej mezostruktury decyduje dobór odpowiednich warunków syntezy (m.in. temperatury, czasu reakcji, pH żelu, rodzaju i stężenia surfaktantu oraz stosunku molowego surfaktantu do krzemu [28-29]. Na uformowanych micelach deponują się ulegające kondensacji różne prekursorzy krzemionki np. ortokrzemian tetraetylu (TEOS), ortokrzemian tetrametylu (TMOS) czy krzemionka typu Cab-O-Sil.

Istota mechanizmu oddziaływania pomiędzy organicznym surfaktantem a nieorganicznym prekursorem nie jest wciąż jednoznacznie określona [13-14,30]. Istnieje wiele teorii na temat ścieżki powstawania określonych struktur mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Jedną z najczęściej przyjmowanych teorii jest mechanizm LCT (ang. *Liquid Crystal Templating*), w myśl którego mezostruktura wykształcona przez cząsteczki surfaktantu służy jako matryca dla polimeryzującego prekursora krzemionki (Rys. 4A). W innym mechanizmie (ang. *cooperative self-assembly*) zakłada się równoczesne formowanie mezostruktury hybrydowej z udziałem surfaktanta oraz prekursora krzemionki (Rys. 4B). W obu modelach przyjmuje się jednak wystę-



powanie oddziaływań elektrostatycznych (w przypadku templatów jonowych) bądź tworzenie wiązań wodorowych (dla templatów niejonowych) odpowiedzialnych za połączenie części organicznej z nieorganiczną.



**Rys. 4.** Formowanie mezostruktury materiału krzemionkowego na drodze mechanizmu (A) LCT, (B) cooperative self-assembly.

W celu usunięcia miękkiego templat z utworzonego kompozytu organiczno-krzemionkowego poddaje się go ekstrakcji bądź znacznie efektywniejszej kalcynacji. Jako media ekstrakcyjne używa się z reguły:

- mieszaniny heptan/metanol lub heptan/etanol zakwaszonych HCl lub  $\text{HNO}_3$  [29,31];
- mieszaniny etanolu z kwasem octowym lub siarkowym (VI) [29,32];
- mieszaniny etanolu z  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{KNO}_3$  [29,32];
- ozonu w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  [29,33];
- mieszaniny MeOH i nadkrytycznego  $\text{CO}_2$  w warunkach nadkrytycznych [29,34].

Ekstrakcja nie gwarantuje ilościowego usuwania templat, dlatego często stosuje się dodatkowo proces kalcynacji. Rodzaj użytego surfaktantu determinuje metodę jego usuwania z kompozytu krzemionko-organicznego. Najprościej usuwane są templaty na bazie niejonowych surfaktantów, które charakteryzują się słabymi oddziaływaniami cząsteczek matrycy z grupami silanolowymi [29].

Mezoporowate krzemionki ze względu na wysoki stopień uporządkowania umożliwiają otrzymywanie uporządkowanych materiałów węglowych będących ich replikami. Warunkiem syntezy stabilnej struktury węglowej jest jednak zastosowanie szablonu z przestrzennym układem porów.

### **(b) Depozycja źródła węgla w porach sita krzemionkowego**

Kolejnym etapem syntezy repliki węglowej po uzyskaniu twardego templat jest wprowadzenie źródła węgla do kanałów sita krzemionkowego. Jako prekursorzy materiału węglowego stosowane są najczęściej disacharydy (np. sacharoza [10]), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (np. naftalen, antracen, acenaften [11]), węglowodory alifatyczne i ich pochodne ulegające kondensacji bądź polimeryzacji z utworzeniem makrocząsteczek skłonnych do grafityzacji (np. propylen [35], akrylonitryl [4], alkohol furfurylowy [36-37]). Użycie tak różnorodnych źródeł węgla wymaga zastosowania odpowiednich metod ich depozycji w porach twardego templat. Najszerzej stosowanym prekursorem węgla pozostaje jednak sacharoza [10, 38-40].

Najczęściej wykorzystywaną i zarazem najprostszą metodą depozycji jest impregnacja mezoporowatego templat krzemionkowego przy użyciu odpowiedniego roztworu prekursora węgla. Przykład typowej syntezy został przedstawiony przez Jun i współpracowników [10], którzy otrzymali replikę CMK-3 na drodze podwójnej impregnacji sita krzemionkowego SBA-15 wodnym roztworem sacharozy zawierającym kwas siarkowy(VI), który pełni rolę katalizatora karbonizacji. Wstępną obróbkę termiczną uzyskanego prekursora prowadzono kolejno w tem-

peraturze 100 i 160°C po 6 h uzyskując częściowo spolimeryzowaną i skarbonizowaną formę prekursora węglowego.

Bardziej złożoną techniką depozycji prekursora węglowego w kanałach mezoporowatego SiO<sub>2</sub> jest naparowywanie metodą CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*) [35]. Podstawą tej metody jest wprowadzenie związku organicznego do porów templaty bezpośrednio z fazy gazowej. Jako prekursory węgla stosuje się w tym przypadku m.in. propylen [41], acetylen [42], etylen [43], styren [44], alkohol furfurylowy [45]. Enterría i współpracownicy [35] zaproponowali otrzymywanie repliki węglowej poprzez kondensację propenu w porach SBA-15. Syntezę poprzedzono wstępnym etapem odgazowania krzemionki w przepływie gazu obojętnego w 750°C. Osadzanie prekursora węglowego prowadzono w tej samej temperaturze przez 7 godzin wykorzystując mieszaninę propenowo-argonową (stosunek 5.5% v/v).

Powszechnie stosuje się również wprowadzanie ciekłych substancji monomerycznych (tj. alkoholu furfurylowego [45-47], akrylonitrylu [4,48-49], chlorku winylu [50]) do systemu porów matrycy krzemionkowej połączone z ich wewnątrz-kanałową polimeryzacją. W celu zainicjowania reakcji polimeryzacji prekursorów węglowych, tj. alkoholu furfurylowego lub żywicy fenolowej tworzonej z fenolu i formaldehydu, na powierzchni templaty krzemionkowej generuje się kwasowe centra aktywne [4]. Do wstępnej obróbki matrycy krzemionkowej wykorzystuje się np. kwas *p*-toluenosulfonowy, AlCl<sub>3</sub> lub kwas szczawiowy. Zhai i współpracownicy [11] otrzymali CMK-3 z użyciem alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla i kwasu szczawiowego będącego katalizatorem polikondensacji. Synteza polegała na impregnacji sita SBA-15 mieszaniną monomeru wraz z kwasem szczawiowym i etanolem, następczej polikondensacji alkoholu i karbonizacji. Innym przykładem jest odmiana metody CVD, czyli naparowywanie techniką VDP (ang. *Vapor Deposition Polymerisation*), opisana przez Fuertes i Nevskaja [45]. Modyfikacja powierzchni przy użyciu tej metody jest prowadzona w łagodniejszych warunkach w porównaniu do wysokotemperaturowej CVD, dzięki czemu eliminuje się depozycję sadzy w porach templaty. Etapem poprzedzającym właściwą syntezę jest impregnacja matrycy krzemionkowej roztworem kwasu *p*-toluenosulfonowego w etanolu. Metoda opiera się na naparowywaniu twardego templaty w temperaturze pokojowej azotem nasyconym parami alkoholu furfurylowego oraz następczej polikondensacji i karbonizacji materiału w temperaturze 800°C w przepływie azotu. W przypadku otrzymywania replik węglowych na bazie akrylonitrylu jako prekursora węgla zaproponowano bardziej złożoną ścieżkę syntezy. Kruk i współpracownicy [4] opisali otrzymywanie repliki CMK-3 przez wprowadzenie na powierzchnię modyfikowanego SBA-15 akrylonitrylu jako prekursora węgla metodą ATRP (polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*). Przed przystąpieniem do polimeryzacji powierzchnię templaty krzemionkowej modyfikowano poprzez szczepienie związków organosilanowych, które w procesie polimeryzacji pełnią rolę inicjatora. Metoda ta umożliwia zapobieganie tworzeniu się polimeru na zewnątrz ziaren templaty krzemionkowego.

### **(c) Karbonizacja**

Kompozyt organiczno-krzemionkowy po depozycji źródła węgla w kanałach sita krzemionkowego poddawany jest karbonizacji w przepływie gazu obojętnego (najczęściej azotu lub argonu) w temperaturze powyżej 800°C. Karbonizacja w wysokich temperaturach ma na celu transformację prekursora w stabilną postać grafitopodobną węgla.

### **(d) Usuwanie fazy nieorganicznej**

Ostateczna forma repliki węglowej otrzymywana jest w wyniku roztworzenia matrycy krzemionkowej za pomocą kwasu fluorowodorowego lub alkaliów. Najczęściej stosowaną metodą

jest usuwanie fazy nieorganicznej za pomocą kwasu fluorowodorowego w zakresie stężeń od 5 do 48% w temperaturze pokojowej [51-55]. W przypadku stosowania alkaliów do roztworzenia krzemionki wykorzystuje się z reguły gorący, wodny bądź wodno-etanolowy 1-2 M roztwór NaOH [37, 56, 57]. Zawartość krzemionki w gotowej repliце węglowej na ogół nie przekracza 3% mas.

### 3. Charakterystyka strukturalna i teksturalna replik węglowych

Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe badane są pod względem właściwości strukturalnych, teksturalnych i powierzchniowych z wykorzystaniem wielu technik. Do najważniejszych metod eksperymentalnych zaliczamy proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD), niskotemperaturową sorpcję azotu, analizę termogravimetryczną (TG) oraz mikroskopię elektronową - skaningową (SEM) i transmisyjną (TEM).

Niskotemperaturowa sorpcja azotu w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  jest ważną metodą charakterystyki teksturalnej materiałów porowatych. Jako wynik przeprowadzonego pomiaru uzyskiwana jest izoterma adsorpcji, na podstawie której przy użyciu odpowiednich modeli można wyznaczyć dystrybucję rozmiarów porów, objętość porów oraz powierzchnię właściwą. Dane teksturalne dla wszystkich uporządkowanych replik węglowych typu CMK-n zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Charakterystyka teksturalna stosowanych szkieletów krzemionkowych i ich replik węglowych.

Szkielet krzemionkowy					Replika węglowa				
Nazwa	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g] <sup>14,5</sup>	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Średnica porów [nm]	Źródło lit.	Nazwa	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g] <sup>14,5</sup>	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Średnica porów [nm]	Źródło lit.
<b>MCM-48</b>	1290	1,15	2,6	[77]	<b>CMK-1</b>	1380	1,1	3,0	[8]
					<b>CMK-4</b>	brak danych źródłowych dotyczących tekstury			[42]
<b>SBA-1</b>	1039-1280 <sup>1</sup>	0,59-0,88 <sup>1</sup>	3,4-4,0 <sup>1</sup>	[78-79]	<b>CMK-2</b>	1934	1,17	2,0	[64]
<b>SBA-15</b>	690	0,56	4,7	[20]	<b>CMK-3</b>	1520	1,3	3,5	[10,59]
					<b>CMK-5</b>	942-2418 <sup>2</sup>	2,40-2,68 <sup>2</sup>	2,7 - 2,9, 4,4 - 4,7 <sup>2,3</sup>	[80]
<b>SBA-16</b>	740	0,45	4-8, <4 <sup>4</sup>	[20,68]	<b>CMK-6</b>	994	0,72	4,59	[66]
					<b>CMK-7</b>	brak danych źródłowych dotyczących tekstury			[9]
<b>KIT-6</b>	800	1,05	8,5	[70]	<b>CMK-8</b>	960	0,7	3	[70]
					<b>CMK-9</b>	2200	2,1	3, 5-6 <sup>3</sup>	

<sup>1</sup> w zależności od temperatury kalcynacji i użytego surfaktantu

<sup>2</sup> w zależności od temperatury karbonizacji

<sup>3</sup> odpowiednio: średnica porów między sąsiadującymi nanorurkami oraz wewnętrzna średnica nanorurek

<sup>4</sup> odpowiednio: średnica klatki, średnica porów łączących klatki

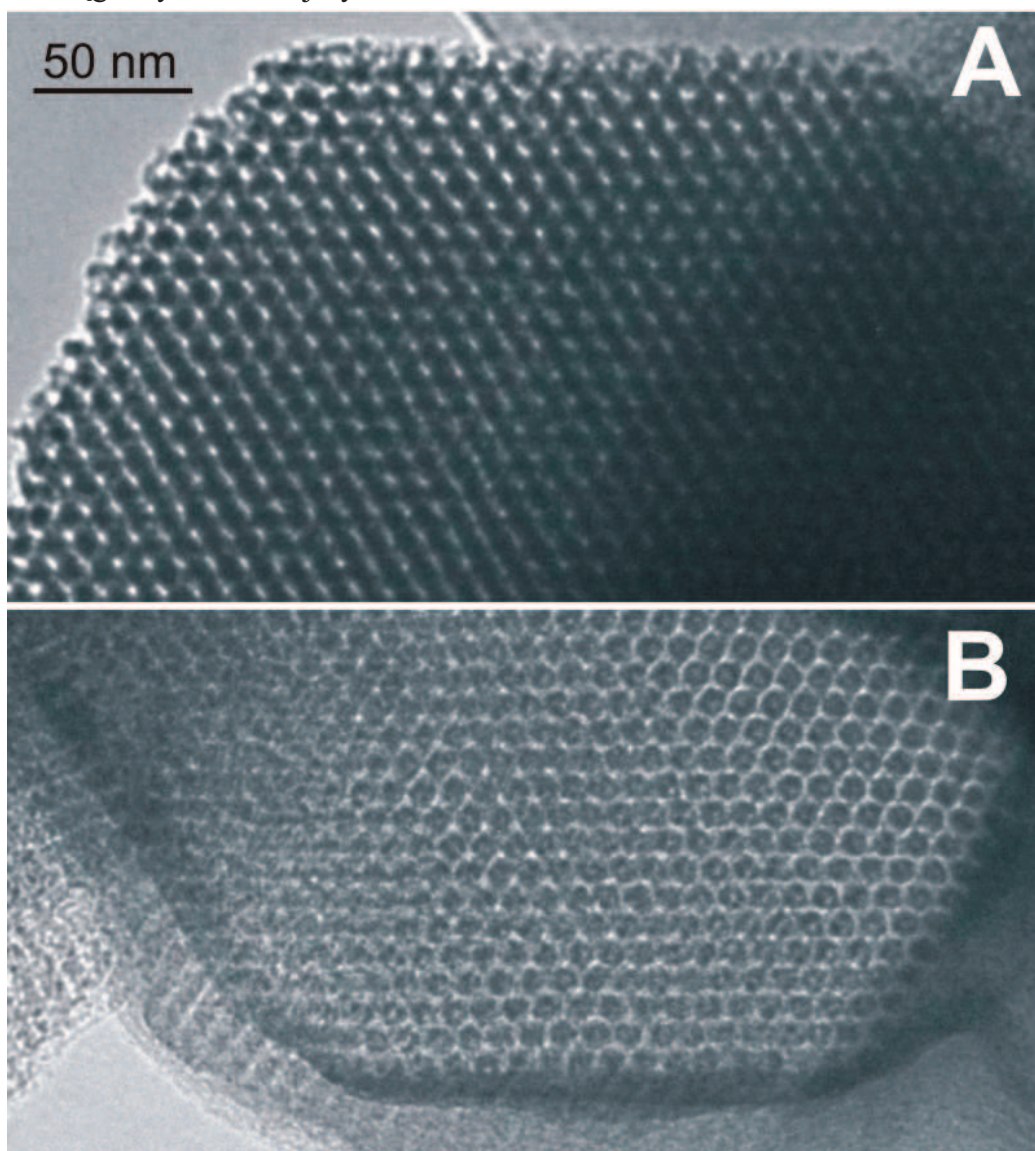


Pomimo, iż ściany replik węglowych i ich twardych templatów są amorficzne, możliwe jest wykonywanie badań dyfrakcyjnych ze względu na uporządkowanie dalekiego zasięgu systemów porów. Niskokątowe dyfraktogramy potwierdzają otrzymanie danej struktury. W celu określenia mechanizmu rozkładu różnorodnych prekursorów węglowych, warunków ich karbonizacji oraz stopnia rozтворzenia templaty krzemionkowego za pomocą HF lub alkaliów wykonywane są badania termogravimetryczne. Interesującymi metodami pozwalającymi na obserwację charakterystycznie uporządkowanych mikrostruktur jest obrazowanie technikami elektronicznej mikroskopii skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM).

*(a) Materiały otrzymywane przez całkowite wypełnienie porów templaty*

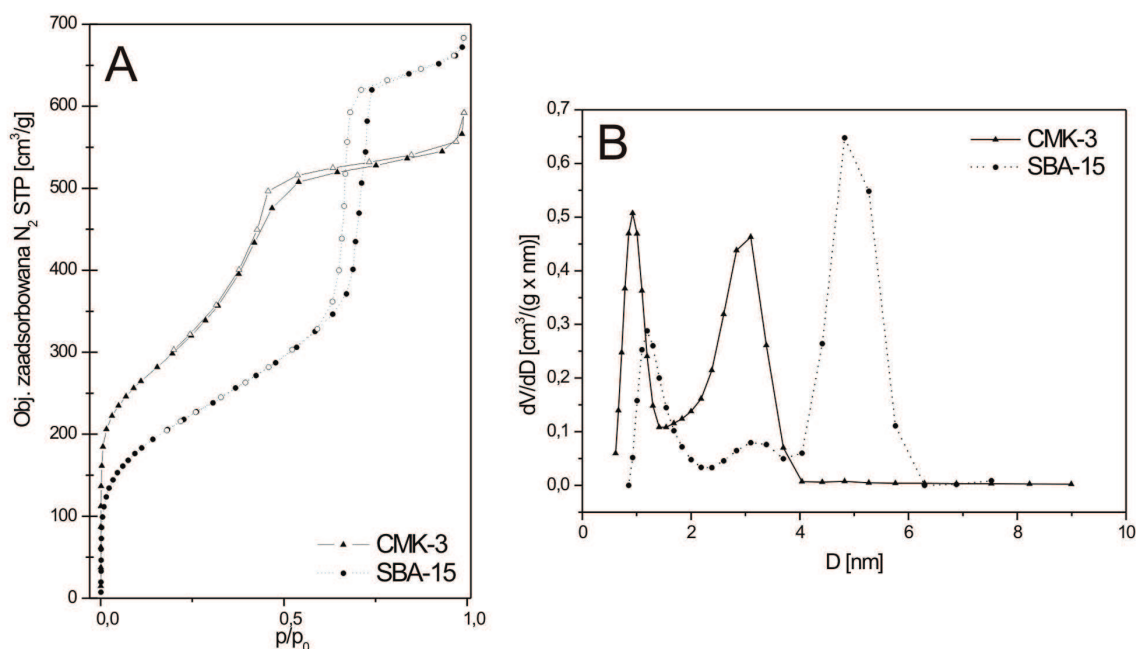
CMK-3 [10,58-60]

Repliki węglowe typu CMK-3 otrzymywane są metodą replikacji strukturalnej sita molekularnego SBA-15 o uporządkowanej, heksagonalnej strukturze cylindrycznych mezoporów połączonych mikroporami (Rys. 5). Stąd materiał CMK-3, będący negatywem twardego templaty, wykazuje heksagonalną aranżację nanopętów węglowych (symetria  $p6mm$ ) połączonych mostkami węglowymi o mniejszych średnicach.



**Rys. 5.** Przykładowe mikrografie TEM templaty krzemionkowego i repliki węglowej: (A) SBA-15, (B) CMK-3.





**Rys. 6.** Izotermny adsorpcji-desorpcji azotu (A) oraz krzywe dystrybucji rozmiarów porów (B) dla materiałów SBA-15 i CMK-3.

Izotermny adsorpcji-desorpcji N<sub>2</sub> dla repliki węglowej typu CMK-3, podobnie jak dla wyjściowego templatu krzemionkowego, klasyfikuje się jako izotermny typu IV wg nomenklatury IUPAC, charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Powierzchnia właściwa BET materiałów węglowych CMK-3 osiąga wartość około 1500 m<sup>2</sup>/g przy jednorodnym rozkładzie rozmiarów porów (ok. 3.5 nm) i całkowitej objętości porów około 1.3 cm<sup>3</sup>/g. Izotermny oraz dystrybucję rozmiarów porów dla templatu SBA-15 i repliki węglowej CMK-3 przedstawiono na Rys. 6.

#### CMK-1, CMK-4 [8,42,61-63]

Replika węglowa CMK-1 była pierwszym zsyntetyzowanym materiałem z rodziny CMK-n. Ryoo i współpracownicy [8] zasugerowali, że karbonizacja prekursora węgla tj. sacharozy, alkoholu furfurylowego bądź acetyleny wewnątrz systemu porów MCM-48 pozwala na uzyskanie w kontrolowany sposób uporządkowanych materiałów węglowych. Na bazie twardego templatu MCM-48 o trójwymiarowym systemie kanałów z regularną strukturą *Ia3d* otrzymywane są dwie, różnego rodzaju repliki węglowe: CMK-1 oraz CMK-4. Materiał węglowy CMK-1 nie jest dokładnym odwzorowaniem twardego templatu, ale charakteryzuje się nową, regularną strukturą *I4<sub>1</sub>32*, wykazującą trójwymiarowe uporządkowanie jednorodnych mezoporów o średnicy ok. 3 nm. CMK-4 jest natomiast wierną repliką zachowującą regularną strukturę (*Ia3d*) templatu krzemionkowego MCM-48. Otrzymanie dwóch rodzajów replik węglowych o innej symetrii na tej samej matrycy krzemionkowej jest konsekwencją zastosowania różnych ścieżek syntezy. Mezoporowaty materiał węglowy typu CMK-1 uzyskuje się na drodze impregnacji matrycy MCM-48 prekursorem węgla (sacharozą). W przypadku repliki węglowej CMK-4 konieczna jest zaś wstępna modyfikacja materiału krzemionkowego MCM-48 poprzez impregnację wodnym roztworem AlCl<sub>3</sub>. Acetylen jako prekursor węgla jest wprowadzany do systemu kanałów Al/MCM-48 metodą CVD.

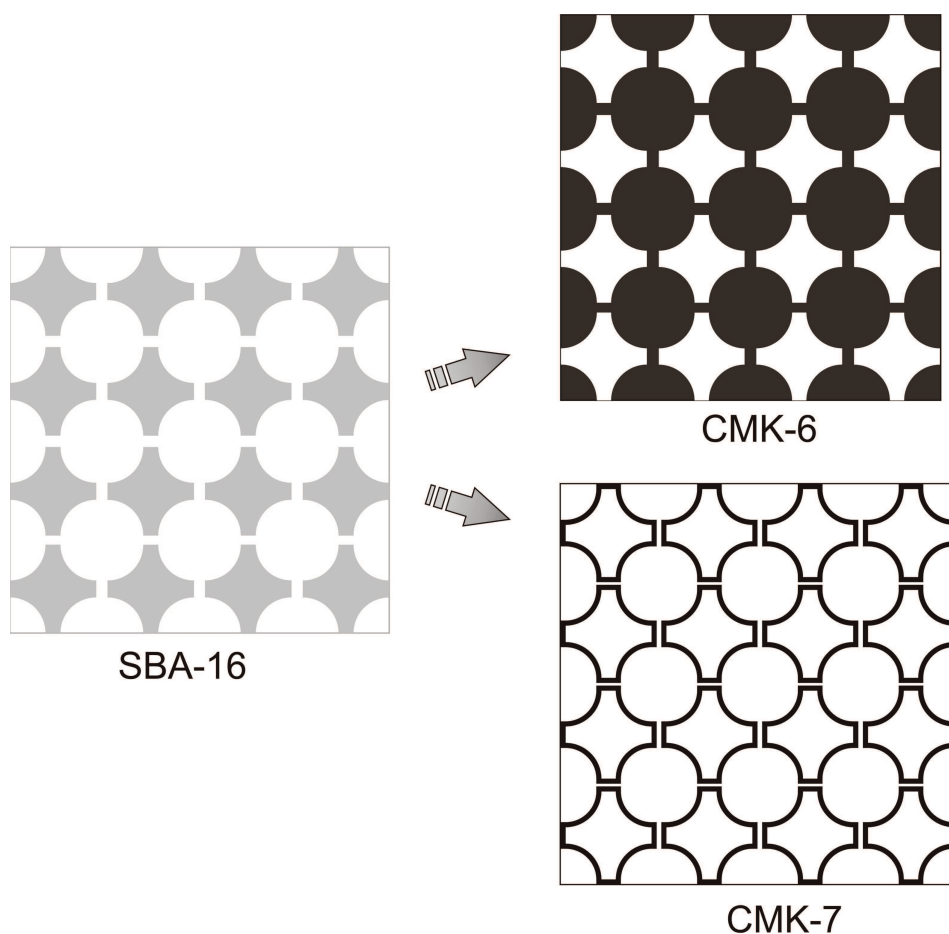
#### CMK-2 [58,64-65]

Materiał węglowy CMK-2 jest dokładnym odwzorowaniem matrycy krzemionkowej SBA-1 zawierającej w swojej strukturze klatki o dwóch różnych średnicach (4 nm i 3,3 nm)

połączone ze sobą wielokierunkowo. Replika węglowa CMK-2 charakteryzuje się względnie dużą mikroporowością w porównaniu z innymi mezoporowatymi materiałami węglowymi. Wynika to z obecności wąskich połączeń między szerszymi porami w systemie szablonu krzemionkowego SBA-1.

#### CMK-6 [9,20,66-68]

Materiał węglowy o regularnej symetrii  $Im3m$  typu CMK-6 jest syntetyzowany na bazie krzemionkowego szablonu SBA-16, który charakteryzuje się regularną strukturą złożoną z porów o budowie klatek (4-8 nm) połączonych ze sobą za pośrednictwem mniejszych porów o średnicach  $<3$  nm. Mezoporowaty węgiel typu CMK-6 jest wiernym odwzorowaniem matrycy krzemionkowej i powstaje poprzez całkowite wypełnienie materiałem węglowym klatkowych porów oraz komunikujących je węższych kanałów (Rys. 7). Materiał tego typu osiąga powierzchnię właściwą w granicach  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  oraz średnice porów rzędu 4,6 nm.



**Rys. 7.** Struktura replik węglowych typu CMK-6 i CMK-7.

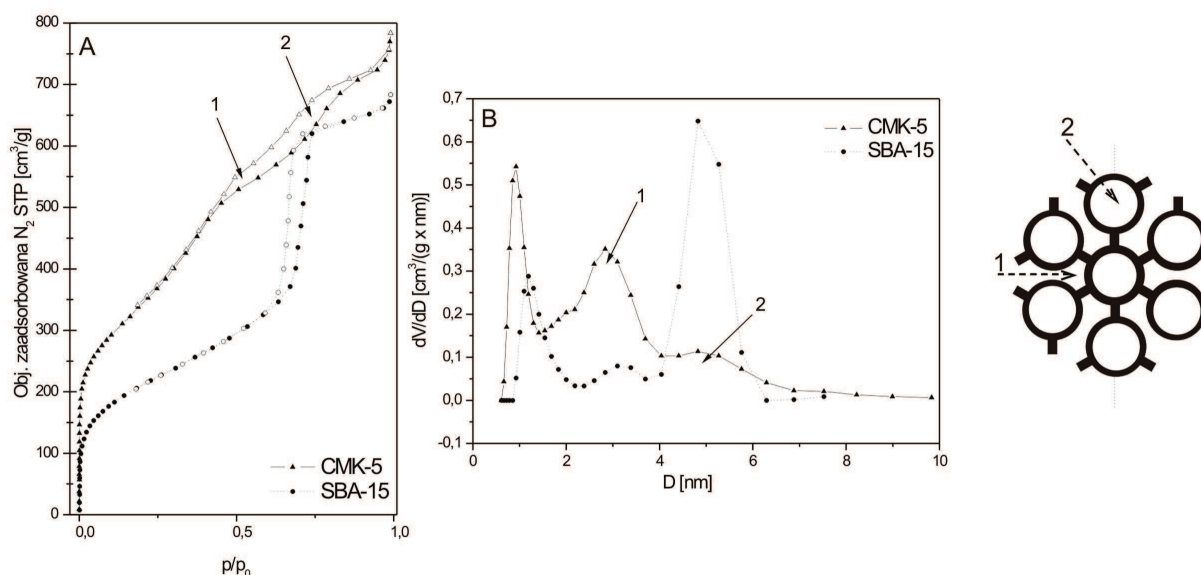
#### CMK-8 [9, 47, 69-71]

Replika węglowa typu CMK-8 o regularnej strukturze  $Ia3d$ , otrzymywana na bazie twardego szablonu KIT-6, charakteryzuje się układem rozgałęzionych i dodatkowo wzajemnie przeplatanych nanoprętów lub nanorurek. Zauważono ponadto, że tego typu struktura może organizować się w dwie formy enancjomeryczne. Karbonizacja materiału KIT-6 zaimpregnowanego sacharozą skutkuje otrzymaniem wiernej repliki węglowej CMK-8 o trójwymiarowej architekturze nanoprętów, podczas gdy zastosowanie alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla umożliwia uzyskanie materiału o tej samej aranżacji systemu porów, lecz zbudowanego z nanorurek (CMK-9).

(b) Materiały otrzymywane przez depozycję filmu węglowego w porach templatu

CMK-5 [72-76]

Pierwsza synteza repliki węglowej o strukturze nanorurek (ang. *tube-type carbon*) na bazie SBA-15 jako twardego templatu została opisana w 2001 roku przez Ryoo i współpracowników. Wstępnym etapem syntezy materiału o symbolu CMK-5 było wprowadzenie  $AlCl_3$  do mezoporów sita SBA-15 w celu otrzymania kwasowych centrów katalitycznych na powierzchni ścian porów krzemionki. Opisany zabieg umożliwił depozycję cienkiego filmu węglowego we wnętrzu porów SBA-15. Grubość ściany nanorurki węglowej jest kontrolowana przez ilość wprowadzanego prekursora węgla. Struktura repliki węglowej typu CMK-5 wykazuje, podobnie jak w przypadku CMK-3, heksagonalną aranżację cylindrycznych nanorurek węglowych ( $p6mm$ ) połączonych mostkami węglowymi. Charakterystyczny dla repliki typu CMK-5 jest bimodalny rozkład porów, wynikający z obecności porów między sąsiadującymi nanorurkami oraz wewnątrz nanorurek węglowych (Rys. 8). Całkowita objętość porów dla CMK-5 wynosi około  $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ze względu na bimodalny rozkład porów tego typu repliki węglowe wykazują powierzchnie właściwe (około  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bardziej rozwinięte w porównaniu do materiałów typu CMK-3.



Rys. 8. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu (A) oraz krzywe dystrybucji rozmiarów porów (B) dla materiałów SBA-15 i CMK-5.

CMK-7 [9, 20, 66-68], CMK-9 [9, 47, 69-71]

Podobnymi replikami węglowymi, otrzymywanymi przez depozycję filmu węglowego na wewnętrznych powierzchniach systemu porów  $SiO_2$  są CMK-7 oraz CMK-9. Repliki tego typu zawsze charakteryzują się bimodalnym rozkładem porów, wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów.

Materiał węglowy typu CMK-7 wykazuje regularną symetrię  $Im3m$ . Stanowi dokładną replikę materiału krzemionkowego SBA-16, w którym klatkowe pory templatu są pokryte filmem węglowym oraz wielokierunkowo połączone nanorurkami węglowymi. Replika węglowa typu CMK-9 wykazuje regularną symetrię  $Ia3d$  otrzymywaną na bazie twardego templatu KIT-6. Zastosowanie alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla umożliwia uzyskanie wiernej repliki matrycy krzemionkowej o trójwymiarowej aranżacji systemu rozgałęzionych i wzajemnie przeplatanych nanorurek.

## 4. Zastosowania replik węglowych

Opracowane materiały typu CMK-n stały się obiektem intensywnych badań naukowych w kierunku ich wdrożenia w różnych technologiach z zakresu katalizy, adsorpcji, elektrochemii, jak również medycyny [81-84]. Repliki węglowe wykazują właściwości powierzchniowe typowe dla węgla aktywnych oraz wysoki stopień uporządkowania systemu porów wewnątrz-ziarnowych. Ich właściwości strukturalne i teksturalne tj. mezoporowatość, wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa i duży stopień uporządkowania architektury systemu porów umożliwiają ograniczenie problemów dyfuzyjnych przy transporcie większych molekuł oraz ekspozycję maksymalnej liczby powierzchniowych centrów aktywnych katalitycznie lub adsorpcyjnie [3,6].

### 4.1. Adsorpcja

Zanieczyszczenie powietrza jest obecnie istotnym problemem globalnym. Jedną z ważniejszych grup zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery są lotne związki organiczne (VOCs, ang. *Volatile Organic Compounds*), które charakteryzują się wysoką prężnością pary, niską rozpuszczalnością w wodzie oraz temperaturą wrzenia w zakresie 50-250°C [85]. Lotne związki organiczne są jednym z najbardziej powszechnych rodzajów zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł chemiczny, petrochemiczny oraz ich gałęzie pokrewne. Konieczne jest ograniczanie i kontrola emisji lotnych związków organicznych, ponieważ wpływają one na zmiany klimatyczne, zdrowie ludzi oraz zwierzęta i rośliny. Jedną z metod unieszkodliwiania VOCs jest adsorpcja polegająca na zatrzymywaniu ich na powierzchni adsorbentu. Repliki węglowe wykazują wysoki potencjał aplikacyjny w procesach adsorpcyjnych lotnych związków organicznych. Saini i współpracownicy [86] badali procesy adsorpcji związków organicznych o różnych rozmiarach cząsteczek i polarnościach (etanol, n-heksan i toluen) na węglach typu CMK-3. Wyniki potwierdziły wysoką selektywność i obiecujące pojemności sorpcyjne materiału CMK-3 w usuwaniu VOCs. Russo i współautorzy [87] opublikowali wyniki adsorpcji i desorpcji aromatycznych (mezytylen, toluen) i alifatycznych (metylocykloheksan, neopentan, n-pentan) węglowodorów na replice węglowej CMK-3. Badania wykazały, że materiał adsorbuje wspomniane związki przy niskich wartościach ciśnienia względnego, co przypisywane jest znacznemu udziałowi mikroporowatości i wysokiemu powinowactwu adsorbatów do powierzchni węgla. Kondensacja w mezoporach występuje w stosunkowo szerokim zakresie  $p/p_0$ . Powyższe wyniki wskazują, że repliki węglowe mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty lotnych związków organicznych.

Inną grupą zanieczyszczeń są odpady z fabryk produkujących barwniki uwalniane do naturalnych cieków wodnych, które utrudniając dostęp światła słonecznego mogą naruszać równowagę procesów biologicznych. Ponadto, wiele barwników zaliczanych jest do związków toksycznych dla niektórych organizmów, co może powodować bezpośrednie szkody w ekosystemie zbiorników wodnych. Asouhidou i współpracownicy [88] zaproponowali replikę węglową CMK-3 jako adsorbent do eliminacji szeroko stosowanego w przemyśle tekstylnym barwnika z grupy azo-barwników – Remazolu Red 3BS. Replika węglowa charakteryzuje się nawet 75-krotnie wyższą pojemnością adsorpcyjną w porównaniu do tradycyjnych węgla aktywnych. Pojemność sorpcyjna obliczona według modelu izotermy Langmuira dla CMK-3 wynosiła 0.531 mmol/g.

Repliki węglowe są także obiecującymi materiałami do sekwestracji gazów, czyli ich adsorpcyjnego wiązania, transportu, unieszkodliwiania lub deponowania i izolowania. Repliki węglowe typu CMK-3 i CMK-8 aktywowane w roztworze KOH służą jako sorbenty do wychwytywania ditlenku węgla. Badania przeprowadzone przez Sevilla i współpracowników [89]

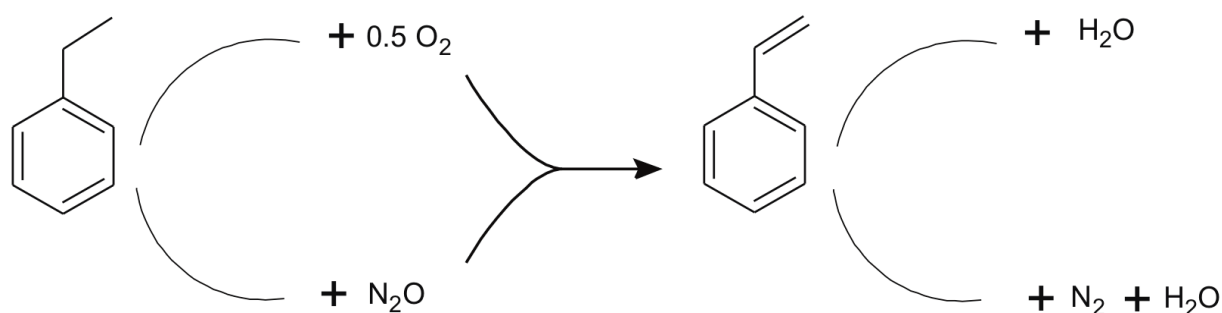


wykazały, iż repliki węglowe w temperaturze 25°C osiągają pojemności adsorpcyjne około 3.2 mmol/g i dobrą selektywność w separacji ditlenku węgla od azotu. Zhou i współpracownicy [90] przebadali również adsorpcję CO<sub>2</sub> na powierzchni CMK-3. W temperaturze 25°C przy ciśnieniu 2.5 MPa pojemność adsorpcyjna dla ditlenku węgla (10 mmol/g) była znacząco wyższa niż dla azotu, tlenu i metanu (odpowiednio 2, 2 i 4 mmol/g). Stąd należy przypuszczać, że replika CMK-3 może w przyszłości znaleźć zastosowanie w wydzielaniu CO<sub>2</sub> z mieszanin gazów.

#### 4.2. Kataliza

W ciągu ostatnich lat zintensyfikowały się badania poświęcone zastosowaniu replik węglowych w obszarze katalizy heterogenicznej. Mezoporowate materiały węglowe mogą pełnić rolę katalizatora lub nośnika katalitycznego do depozycji fazy aktywnej w postaci metali szlachetnych lub przejściowych. Korzystne właściwości teksturalne i strukturalne replik węglowych wskazują na ich potencjalne zastosowanie w wielu procesach m.in. reakcjach transformacji węglowodorów, hydrolizie celulozy, katalitycznym sprzęganiu węgiel-węgiel, elektrolitycznym utlenianiu alkoholi i aldehydów, epoksydacji olefin [91-96].

Jedną z intensywnie rozwijanych technologii katalitycznych jest uzyskiwanie węglowodorów nienasyconych z alkanów na drodze dehydrogenacji, np. metodą utleniającego odwodornienia (ODH, Rys. 9).

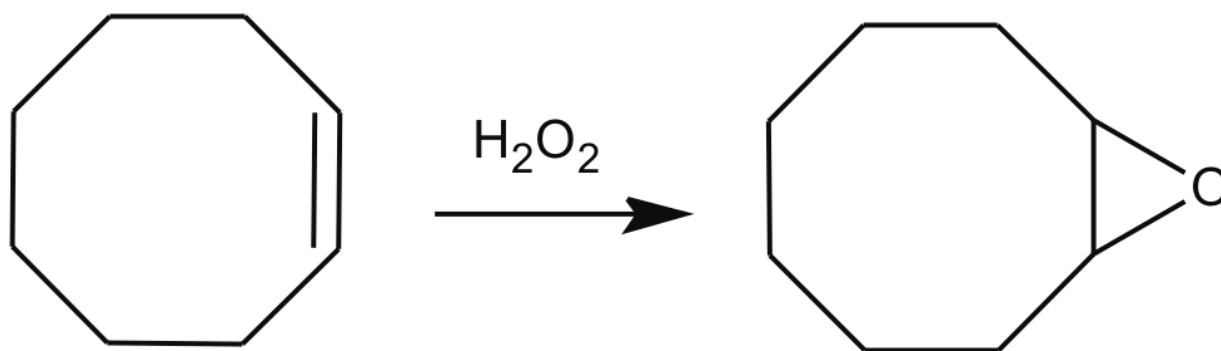


**Rys. 9.** Utleniająca dehydrogenacja etylobenzenu do styrenu z użyciem wybranych czynników utleniających.

W latach 70-tych XX wieku stwierdzono, iż depozyt węglowy formujący się na powierzchni katalizatorów kwasowych w pierwszych godzinach reakcji utleniającej dehydrogenacji węglowodorów wpływa promująco na ich aktywność katalityczną [97]. Odkrycie to zainspirowało badaczy do podjęcia prób wyjaśnienia wpływu depozytu węglowego na mechanizm reakcji ODH. W tym celu przeprowadzono szereg testów katalitycznych, zastępując klasyczne układy tlenkowe węglem aktywnym i ostatecznie potwierdzając udział powierzchniowych ugrupowań tlenowych w procesie ODH (tzw. mechanizm aktywnego koksu). Opracowanie syntezy wysokopowierzchniowych, uporządkowanych materiałów węglowych pozwoliło maksymalnie wyeksponować centra aktywne dla procesu ODH. Otworzyło to perspektywę zastosowania replik węglowych typu CMK-3 w procesach transformacji węglowodorów. Su i współautorzy [98] przebadali uporządkowany mezoporowaty węgiel typu CMK-3 jako katalizator utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu (ODH). Izotermiczne testy katalityczne przeprowadzone w różnych temperaturach przy stosunku molowym O<sub>2</sub>:etylobenzen = 5:1 wykazały wzrost konwersji etylobenzenu z 36% do 69% wraz ze wzrostem temperatury reakcji od 350 do 400°C. Selektyność do styrenu w całym zakresie temperatur wynosiła ok. 76%. Autorzy wykazali, iż w początkowej fazie reakcji na powierzchni katalizatora formują się grupy tlenowe, które odgrywają znaczącą rolę w przebiegu procesu katalitycznego.

W wielu procesach repliki węglowe mogą odgrywać rolę nośnika katalitycznego dla fazy aktywnej opartej na metalach szlachetnych (np. Pt, Rh, Ru, Ag). Opracowaniem katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych zajmowali się Calvillo i współpracownicy [99]. W typowym ogniwie porowaty węgiel pełni funkcję nośnika dla fazy aktywnej katalitycznej (zwykle metal szlachetny) w procesie utleniania dostarczanego paliwa. Katalizator Pt/CMK-3 został zsyntetyzowany metodą impregnacji repliki roztworem kwasu heksachloroplatynowego w ilości zapewniającej zawartość 20% mas. metalu w finalnym produkcie. Zaimpregnowany materiał został poddany redukcji w przepływie wodoru w temperaturze 300°C. Porównano parametry teksturalne, skład powierzchniowy i morfologię platynowych katalizatorów nośnikowych osadzonych na komercyjnym węglu XC-72R oraz replice węglowej CMK-3. Wyniki eksperymentów potwierdzają, iż materiał CMK-3 może w przyszłości stanowić poważną alternatywę dla nośnika komercyjnego. Wysoki stopień uporządkowania repliki węglowej powoduje formowanie mniejszych nanocząstek platyny, zwiększając tym samym liczbę eksponowanych centrów katalitycznych. Osadzanie platyny na replice sprzyja ponadto homogenicznej dystrybucji metalu w systemie porów. Salgado i współpracownicy [100] przygotowali replikę węglową CMK-3 jako nośnik dla elektrokatalizatora Pt-Ru. Katalizator został przetestowany w ogniwie paliwowym zasilanym bezpośrednio metanolem (DMFC). DMFC wzbudza wielkie zainteresowanie ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne jako czyste oraz mobilne źródło energii pochodzącej bezpośrednio z zachodzących reakcji chemicznych. Elektrokatalizator Pt-Ru/CMK-3 wykazał ujemny potencjał utleniania CO, a także wyższą wydajność katalityczną utleniania metanolu w porównaniu do katalizatorów opartych na komercyjnych nośnikach. Wysoka aktywność elektrokatalityczna w kierunku utleniania CO na materiałach Pt-Ru/CMK-3 jest dobrą perspektywą w zastosowaniu ich w procesie DMFC. Song i współautorzy [101] analizowali również replikę węglową CMK-3 jako nośnik dla rozproszonych nanocząstek Pt dla reakcji biegnących w ogniwach paliwowych. Badania wykazały, iż depozycja Pt na powierzchni CMK-3 zapewnia zwiększenie liczby platynowych centrów aktywnych, a tym samym rozwija powierzchnię aktywną elektrochemicznie.

Obok metali półszlachetnych i szlachetnych, repliki węglowe są również modyfikowane w celach katalitycznych przez depozycję tlenków metali bloku *d*. Tak preparowane materiały okazały się być selektywnymi katalizatorami reakcji epoksydacji olefin – jednej z ważniejszych grup procesów w przemyśle chemicznym. Lin i współpracownicy [102] prowadzili badania nad zastosowaniem tlenku tantalum wysoko zdyspergowanego w systemach porów replik CMK-1 i CMK-3 w reakcji epoksydacji cyklooktenu w obecności nadtlenu wodoru (Rys. 10).



Rys. 10. Epoksydacja cyklooktenu w obecności nadtlenu wodoru.

Tlenek tantalu wprowadzono na powierzchnię nośników na drodze impregnacji etanolemowym roztworem Ta(OEt)<sub>5</sub>, następczą ewakuację rozpuszczalnika i kalcynację materiału w temperaturze 900°C w atmosferze gazu obojętnego. Katalizator Ta/CMK-1 o zawartości 1% mas. tantalu zapewniał 29% konwersję i 88% selektywność, podczas gdy zwiększenie zawartości metalu do 5% mas. umożliwiło uzyskanie 62% konwersji. W przypadku osadzenia platyny na nośniku CMK-3 autorzy odnotowali 57% konwersji przy selektywności 93% do tlenku cyklooktenu.

## 5. Podsumowanie

Repliki węglowe typu CMK-n stanowią obiekt zainteresowania naukowców od lat 90-tych XX wieku. Jak wskazuje ich nazwa, są negatywowymi strukturami tzw. twardych templatów krzemionkowych. Materiały tego typu wykazują potencjalnie wysoką wartość aplikacyjną w procesach adsorpcyjnych, katalitycznych, elektrochemicznych, jak również w dziedzinie mikrobiologii i medycyny. Wynika to z korzystnych właściwości strukturalnych i teksturalnych tj. mezoporowatości, wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej i dużego stopnia uporządkowania architektury systemu porów, umożliwiającymi ograniczenie problemów dyfuzyjnych oraz ekspozycję maksymalnej liczby powierzchniowych centrów aktywnych katalitycznie i adsorpcyjnie. W niniejszym opracowaniu zarysowano problematykę metod syntezy, podstawowej charakterystyki strukturalnej i teksturalnej oraz podano przykłady zastosowań głównych typów replik węglowych.

## Literatura

- [1] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 2073.
- [2] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 677.
- [3] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77** (2005) 1.
- [4] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 9216.
- [5] C.R. Banasa, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York 1988.
- [6] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, **150** (2010) 2.
- [7] J.H. Knox, B. Kaur, G.R. Millward, *J. Chromatogr.*, **352** (1986) 3.
- [8] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **37** (1999) 7743.
- [9] R. Ryoo, S.H. Joo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **148** (2004) 241.
- [10] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712.
- [11] Y. Zhai, Y. Wan, Y. Cheng, Y. Shi, F. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *J. Porous Mater.*, **15** (2008) 601.
- [12] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [13] 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, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
- [14] V. Meyen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **125** (2009) 170.
- [15] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, *J. Chromatogr. A*, **1228** (2012) 193.
- [16] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373.
- [17] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1147.
- [18] V. Alfredsson, M.W. Anderson, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1141.
- [19] H. Saputra, R. Othman, A.G.E. Sutjipto, R. Muhida, M.H. Ani, *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 732.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.
- [21] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
- [22] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317.
- [23] J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Commun.*, (2000) 1159.
- [24] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **269** (1995) 1242.

- [25] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky, D. Zhao, *Chem. Commun.*, (2001) 2726.
- [26] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368** (1994) 321.
- [27] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17718.
- [28] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.*, **7** (2010) 1579.
- [29] I. Nowak, M. Ziółek, *Wiadomości Chemiczne*, Biblioteka 2001, 5.
- [30] G.J. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4093.
- [31] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O.H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994) 61.
- [32] S. Hitz, R. Prons, *J. Catal.*, **168** (1997) 194.
- [33] M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 2203.
- [34] S. Kawi, M.W. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 1407.
- [35] M. Enterria, F. Suares-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **151** (2012) 390.
- [36] A.B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67** (2004) 273.
- [37] T. Yokoi, S. Seo, N. Chino, A. Shimojima, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **124** (2009) 123.
- [38] S. Zhu, H. Zhou, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **100** (2000) 227.
- [39] S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 4640.
- [40] J. Roggenbuck, M. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 1096.
- [41] C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, Patarin, *J. Chem. Lett.*, (2002) 1062
- [42] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1256.
- [43] W.H. Zhang, C. Liang, H. Sun, Z. Shen, Y. Guan, P. Ying, C. Li., *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1776.
- [44] Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 886.
- [45] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaja, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 1843.
- [46] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schueeth, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1602.
- [47] S. Che, A.E. Garcia-Bennett, X. Liu, R.P. Hodgkins, P.A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42** (2003) 3930.
- [48] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schueeth, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 100.
- [49] A.H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bonnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004) 4303.
- [50] A.B. Fuertes, S. Alvarez, *Carbon*, **42** (2004) 3049.
- [51] A.G. Kong, H.W. Wang, J. Li, Y.K. Shan, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 943.
- [52] J. Fan, J. Lei, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **103** (2007) 489.
- [53] J. Wang, X. Yu, Y. Li, Q. Liu, *J. Mater. Res.*, **22** (2007) 26.
- [54] Y. Chi, W. Geng, L. Zhao, X. Yan, Q. Yuan, N. Li, *J. Coll. Interface Sci.*, **369** (2012) 366.
- [55] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, J. M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 571.
- [56] T. Wagner, T. Waitz, J. Roggenbuck, M. Fröba, C.D. Kohl, M. Tiemann, *Thin. Solid Films*, **515** (2007) 8360.
- [57] L. Guo, S. Zeng, J. Li, F. Cui, X. Cui, W. Bu, J. Shi, *New J. Chem.*, **33** (2009) 1926.
- [58] M.W. Anderson, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, Z. Liu, A. Carlsson, O. Terasaki, *Chem. Commun.*, (2004) 907.
- [59] B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 2893.
- [60] M. Kang, S.H. Yi, H.I. Lee, J.E. Yieb, J.M. Kim, *Chem. Commun.*, (2002) 1944.
- [61] L.A. Solovyov, V.I. Zaikovskii, A.N. Shmakov, O.V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B.*, **106** (2002) 12198.
- [62] S.H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 153.
- [63] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N.A. Seaton, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 6523.
- [64] A. Vinu, M. Hartmann, *Catal. Today*, **102-103** (2005) 189.
- [65] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature*, **408** (2000) 449.
- [66] W. Guo, F. Su, X.S. Zhao, *Carbon*, **43** (2005) 2397.
- [67] T.K. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1560.
- [68] H. Yang, L. Zhang, W. Su, Q. Yang, C. Li, *J. Catal.*, **248** (2007) 204.
- [69] Y. Sakamoto, T.K. Kim, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 5231.
- [70] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, (2003) 2136.



- [71] N.D. Lysenko, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, A.V. Shvets, V.G. Il'in, *Theor. Exp. Chem.*, **46** (2010) 51.
- [72] S.H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **412** (2001) 169.
- [73] S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iikima, S.H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 2182.
- [74] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2815.
- [75] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, T.W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3300.
- [76] L.A. Solovyov, T.W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2274.
- [77] H.T. Jang, Y.K. Park, Y.S. Ko, J.Y. Lee, B. Margandan, *Int. J. Green. Gas Con.*, **3** (2009) 545.
- [78] H.M. Kao, C.C. Ting, A.S.T. Chiang, C.C. Teng, C.H. Chen, *Chem. Commun.*, (2005), 1058.
- [79] M.C. Chao, H.P. Lin, D.S. Wang, C.Y. Mou, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 374.
- [80] Z. Lei, S. Bai, Y. Xiao, L. Dang, L. An, G. Zhang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 722.
- [81] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.J. Chun, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A*, **407** (2011) 188.
- [82] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S. Agarwal, *J. Coll. Interface Sci.*, **362** (2011) 457.
- [83] H. Zhang, H. Tao, Y. Jiang, Z. Jiao, M. Wu, B. Zhao, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2950.
- [84] S. Tan, W. Zou, F. Jiang, S. Tan, Y. Liu, D. Yuan, *Mater. Lett.*, **64** (2010) 2163.
- [85] F.I. Khan, A.Kr. Ghoshal, *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **13** (2000) 527.
- [86] K.V. Saini, M. Andrade, M.L. Pinto, A.P. Carvalho, J. Pires, *Sep. Purif. Technol.*, **75** (2010) 366.
- [87] P.A. Russo, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott, *New J. Chem.*, **35** (2011) 407.
- [88] D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, S.S. Kim, T.J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117** (2009) 257.
- [89] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *J. Coll. Interface Sci.*, **366** (2012) 147.
- [90] L. Zhou, X. Liu, J. Li, N. Wang, Z. Wang, Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **413** (2005) 6.
- [91] P. Michorczyk, P. Kuśtrowski, P. Niebrzydowska, A. Wach, *Appl. Catal. A*, doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.044.
- [92] J. Pang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 6935.
- [93] D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez, *Fuel*, **89** (2010) 1241.
- [94] J. Ding, K.Y. Chan, J. Ren, F.S. Xiao, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 3131.
- [95] L. Hu, S. Dang, X. Yang, J. Dai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147** (2012) 188.
- [96] D. Yuan, X. Yuan, W. Zou, F. Zeng, X. Huang, S. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 17820.
- [97] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A*, **133** (1995) 219.
- [98] D.S. Su., J.J., Delgado, X. Liu, D. Wang, R. Schlögl, L. Wang, Z. Zhang, Z. Shan, F.S. Xiao, *Chem. Asian J.*, **4** (2009) 1108.
- [99] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Mater. Chem. Phys.*, **127** (2011) 355.
- [100] J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Alvares, L. Calvillo, M.J. Lázaro, *J. Power Sources*, **195** (2010) 4022.
- [101] S. Song, Y. Liang, Z. Li, Y. Wang, R. Fu, D. Wu, *Appl. Catal. B*, **98** (2010) 132.
- [102] M.L. Lin, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nambu, A. Fukuoka, *Catal. Commun.*, **12** (2011) 1228.