

**KOMPOZYTY UPORZĄDKOWANYCH  
KRZEMIONKOWYCH MATERIAŁÓW  
MEZOPOROWATYCH Z RODZINY M41S**

**COMPOSITES OF ORDERED SILICA MESOPOROUS  
MATERIALS FROM THE M41S FAMILY**

**Izabela Zabłocka, Monika Wysocka-Żołąpa**

*Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny  
Instytut Chemii, Zakład Metod Fizykochemicznych  
ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: izasoltys@wp.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Sita molekularne M41S
  - 1.1. Ogólna charakterystyka
  - 1.2. Synteza i mechanizm tworzenia
2. Materiały kompozytowe z udziałem mezoporowatej krzemionki
  - 2.1. Kompozyty wykorzystywane jako katalizatory
  - 2.2. Kompozyty z polimerami
  - 2.3. Kompozyty wykorzystywane jako sorbenty

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr Monika Wysocka-Żołopa** – adiunkt w Zakładzie Metod Fizykochemicznych Instytutu Chemii na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku. Tematyka badawcza: synteza polimerów przewodzących i ich kompozytów, badania właściwości elektrochemicznych otrzymanych materiałów.



 <https://orcid.org/0000-0002-4660-0015>

---

**Mgr Izabela Zabłocka** – w roku 2016 uzyskała tytuł magistra. Obecnie słuchaczka Stacjonarnych Studiów Doktoranckich Chemii na Wydziale Biologiczno - Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku, gdzie wykonuje pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Krzysztofa Winklera pod tytułem: „Kompozyty z udziałem mezoporowatej krzemionki oraz polimerów przewodzących”.



 <https://orcid.org/0000-0002-5042-1298>

## ABSTRACT

Report on the discovery of a new group of ordered mesoporous M41S molecular sieves initiated the extensive use of these materials in scientific research. There were 3 different pores differing in the pore system, generally called MCM (Mobil Composition of Matter): MCM-41 with hexagonal structure, MCM-48 with regular structure and MCM-50 with lamellar structure (Fig. 1). The first proposed synthesis of materials from the M41S group is based on the use of organic surfactants as matrices [4]. The applied modifications of the synthesis method allowed, among others for easy and fairly accurate control of morphology, change of physical properties of the obtained silicas and have an impact on time, cost and simplicity of execution [12, 16, 23–34]. They concerned the use of additional organic and inorganic substances [23–25], changes in reaction conditions [12, 16, 26–29], as well as the use of innovative surfactants [30–34].

Due to its porous structure, the mesoporous silica creates opportunities to improve the properties of many materials, which is why many composites have been synthesized with its used in catalysing, sorption or improving the properties of polymers. Mesoporous titanium catalysts (Ti-MCM-41) were used in the catalysis of the redox reaction or as photocatalysts [44–71]. In addition to titanium, other transition metals have also been introduced into the MCM-41 network, including vanadium, zirconium, niobium, iron, ruthenium, silver, nickel, tungsten [43, 72–98] used as catalysts in organic reactions or as catalysts in the ozonation process [99–111]. Polymer composites belong to hybrid materials made of an organic polymer matrix dispersed in inorganic silica. Conductive polymers such as polyaniline and polypyrrole are often used in mesoporous polymer composites due to the ability to conduct electric current [117–133]. The main use of composites with mesoporous silica in sorption processes is to use them to remove impurities from water and gases. MCM-48 composites with various amines were used in the carbon dioxide adsorption process, and composites with niobium and nickel in deodorization processes [141–155]. Synthesis of composites with organic compounds allows to obtain good adsorbents of heavy metals such as: lead, cadmium, arsenic, copper, nickel, zinc and mercury [146–152].

Keywords: ordered mesoporous silica, composites, catalysts, sorbents, polymers

Słowa kluczowe: uporządkowana mezoporowata krzemionka, kompozyty, katalizatory, sorbenty, polimery

---

---

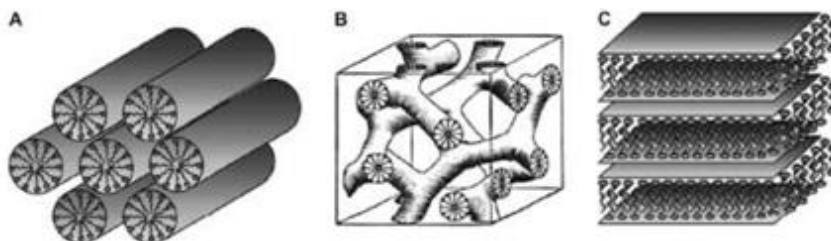
## WPROWADZENIE

Początki badań dotyczących zeolitów sięgają XVIII wieku kiedy to szwedzki naukowiec ogrzewał nieznaną minerał, który łatwo się topił wykazując fluorescencję [1]. Ponad 200 lat później synteza krystalicznych glinofosforanów [2] i krzemoglinofosforanów [3] pozwoliła na scharakteryzowanie i klasyfikację tych materiałów. Doniesienie o odkryciu nowej grupy uporządkowanych mezoporowatych sit molekularnych M41S zapoczątkowało szerokie wykorzystanie tych materiałów w badaniach naukowych [4]. Charakteryzują się one uporządkowaną strukturą porów, których średnica może wynosić do 10 nm [5]. Możliwość kontroli właściwości struktury uporządkowanych materiałów krzemionkowych na etapie ich syntezy daje szerokie perspektywy ich zastosowania. Duża powierzchnia właściwa, uporządkowanie i rozmiar porów oraz możliwość funkcjonalizacji powierzchni powoduje wykorzystanie tych materiałów głównie w dziedzinie katalizy i adsorpcji. Dodatkowo uporządkowane mezoporowate krzemionki zaczęły być szeroko stosowane jako składniki wielu kompozytów.

### 1. SITA MOLEKULARNE M41S

#### 1.1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

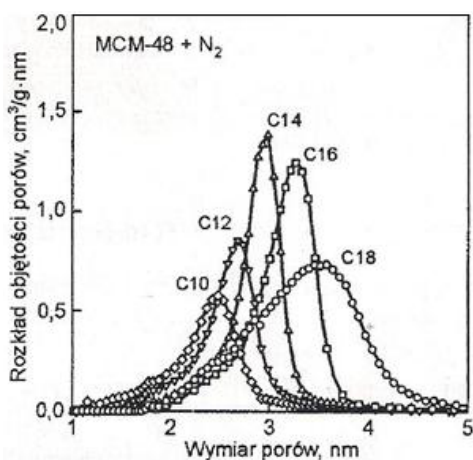
Wyróżniono 3 krzemionki różniące się między sobą układem porów ogólnie nazwane MCM (ang. Mobil Composition of Matter): MCM-41 o budowie heksagonalnej, MCM-48 o budowie regularnej oraz MCM-50 o budowie lamelarnej (Rys. 1) [4].



Rysunek 1. Schematyczne struktury materiałów typu M41S: A) MCM-41, B) MCM-48, C) MCM-50 [5]  
Figure 1. Schematic structures of M41S-type materials: A) MCM-41, B) MCM-48, C) MCM-50 [5]

Dzięki charakterystycznym właściwościom takim jak: wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa, uporządkowane mezopory o zdefiniowanej wielkości czy wysoka stabilność hydrotermalna w krótkim czasie zaczęto szeroko interesować się tymi materiałami. Początkowo skupiono się na dokładnej analizie właściwości oraz modyfikacji sposobów syntezy [6–34]. Badania dotyczyły m.in. zależności struktury

powstającego produktu od stosunku ilości surfaktantu do krzemionki, czasu prowadzenia syntezy, stopnia wymiany jonów halogenku na jony wodorotlenowe [6] oraz wpływu długości łańcucha węglowodorowego użytego surfaktanta [4, 8, 9]. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem wartości parametrów dotyczących stosunku reagentów, czasu oraz stopnia wymiany jonów następuje spadek udziału struktury heksagonalnej (MCM-41) przy jednoczesnym wzroście udziału struktury laminarnej (MCM-50) poprzez strukturę regularną (MCM-48). Jednocześnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego użytego surfaktantu wzrasta średnica porów otrzymanego materiału (Rys. 2, Tab. 1). Najkorzystniejsze są surfaktanty o długich prostych łańcuchach węglowodorowych, ponieważ krótkie ( $C_5$ - $C_{12}$ ) i rozgałęzione powodują powstanie mieszaniny faz zaliczanych do grupy M41S [4, 6–8].



Rysunek 2. Funkcja rozkładu objętości porów od ich wymiaru wyznaczona na podstawie izotermy adsorpcji  $N_2$  dla syntez materiału MCM-48 z użyciem surfaktantów o różnej długości łańcucha alkilowego ( $C = 10, 12, 14, 16, 18$ ) [8]

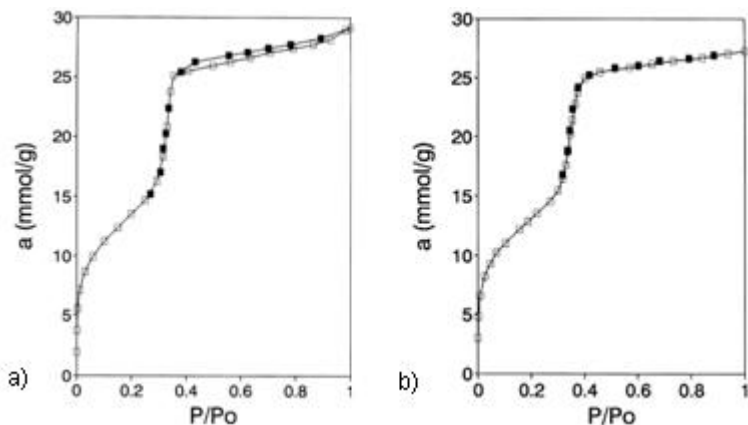
Figure 2. Pore volume distribution function from their dimension determined on the basis of the  $N_2$  adsorption isotherm for the synthesis of MCM-48 material using surfactants with various alkyl chain lengths ( $C = 10, 12, 14, 16, 18$ ) [8]

Tabela 1. Wpływ długości łańcucha surfaktantu na wielkość porów w materiale MCM-41 [4]

Table 1. Influence of the surfactant chain length on the pore size in the MCM-41 material [4]

Długość łańcucha alkilowego surfaktantu $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n=	Wielkość porów (nm)
8	1,8
9	2,1
10	2,2
12	2,2
14	3,0
16	3,7

MCM-41 posiada dwu-wymiarowy (2D) uporządkowany układ mezoporów o budowie cylindrycznej i symetrii heksagonalnej ( $p6mm$ ) przypominającej plaster miodu zaś grubość ścian, zbudowanych z amorficznej krzemionki, wynosi ok. 1 nm [10, 11]. Rozmiar porów zawiera się w granicach od 2 do 10 nm, a ich objętość wynosi od 0,7 do 1,2  $cm^3/g$ , na co w znacznym stopniu wpływa długość łańcucha węglowodorowego użytego surfaktantu [4, 7, 9]. MCM-48 posiada regularny układ porów należący do grupy przestrzennej  $1a3d$ , a struktura wewnętrzna tego materiału składa się z dwóch helikalnych kanałów 3-D, odwróconych względem siebie o  $120^\circ$  [12–14]. Taka budowa zapewnia korzystniejszą kinetykę wymiany masy w porównaniu do materiału MCM-41. Średnica porów krzemionki MCM-48 może wynosić od 2 do 3 nm, zaś grubość ścianki porów od 0,8 do 1 nm [12]. Powierzchnia właściwa MCM-48, wyznaczona za pomocą metody BET, może osiągać do 1800  $m^2/g$  [15], a izoterma adsorpcji-desorpcji azotu, tak jak w przypadku MCM-41, którego powierzchnia właściwa może wynosić 1000  $m^2/g$ , zaliczana jest do typu IV wg klasyfikacji IUPAC (Rys. 3) [16].



Rysunek 3. Izoterma adsorpcji-desorpcji  $N_2$  dla: a) MCM-48, b) MCM-41 [16]

Figure 3.  $N_2$  adsorption-desorption isotherm for: a) MCM-48, b) MCM-41 [16]

Najbardziej stabilną termodynamicznie fazą jest budowa warstwowa, którą cechuje się materiał MCM-50 jednak naukowcy nie poświęcają jej wiele uwagi ze względu na bardzo słabą odporność hydrotermiczną [17, 18]. Zarówno materiał MCM-41 jaki i MCM-48 ulegają destrukcji w roztworach zasadowych ( $pH > 10$ ), co związane jest z hydrolizą wiązania Si-O-Si. W środowisku kwasowym zaś nieznacznie zmniejsza się powierzchnia właściwa oraz objętość porów jednak ich średnica pozostaje bez zmian, co świadczy tylko o częściowym naruszeniu struktury materiałów [19–22].

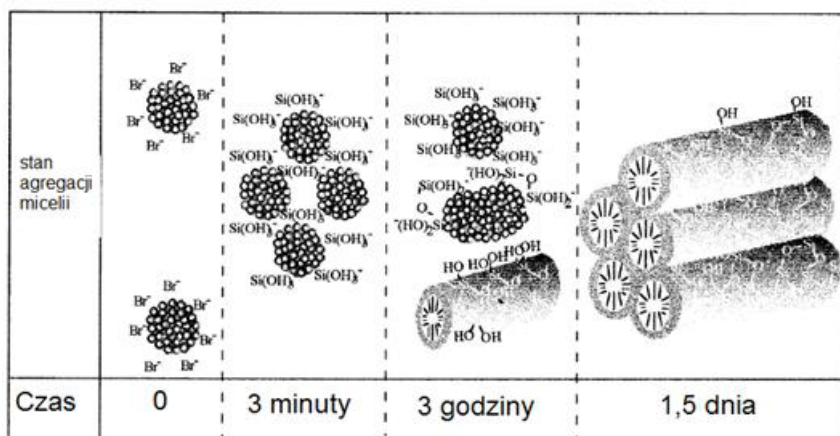
## 1.2. SYNTEZA I MECHANIZM TWORZENIA

Zastosowane modyfikacje sposobu syntezy pozwoliły m.in. na łatwą i dość dokładną kontrolę morfologii, zmianę właściwości fizycznych otrzymywanych krzemionek oraz miały wpływ na czas, koszty i prostotę wykonania [12, 16, 23–34]. Dotyczyły one zastosowania dodatkowych substancji organicznych i nieorganicznych [23–25], zmiany warunków reakcji [12, 16, 26–29], a także zastosowania innowacyjnych surfaktantów [30–34].

Pierwsza zaproponowana synteza materiałów z grupy M41S opiera się na zastosowaniu organicznych surfaktantów, jako matryc. Początkowo tworzą one w środowisku wodnym, uporządkowane struktury micelarne w których przestrzenie, poprzez hydrolizę i kondensację, wbudowuje się krzemionka. Jako źródło krzemionki stosowany jest tetraetyloortokrzymian (tetraetoksylan, TEOS), a jako surfaktanty czwartorzędowe sole amoniowe o wzorze ogólnym  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$ , gdzie  $X=Cl^-$  lub  $Br^-$ . Po zmieszaniu substratów z utworzeniem żelu podgrzewa się go to temperatury powyżej  $100^\circ C$  i utrzymuje w niej przez określony czas. Otrzymany produkt odsącza się, a następnie usuwa matrycę w procesie kalcynacji lub ekstrakcji cząsteczek matrycy (6 godzin w temperaturze  $550^\circ C$ ) [4].

Istnieje kilka teorii wyjaśniających mechanizm powstawania uporządkowanej struktury mezoporowatej krzemionki [4, 35–41]. Beck i współpracownicy [4] zaproponowali dwa prawdopodobne mechanizmy tworzenia struktury MCM-41. Pierwszy z nich zakłada, że struktura produktu jest uwarunkowana istnieniem uporządkowanej ciekłokrystalicznej metafazy miceli, w którą wbudowuje się krzemionka. Drugi mechanizm opiera się na wpływie krzemionki na proces tworzenia uporządkowanych struktur surfaktantu. Sayari [35] potwierdza wpływ obecności krzemionki na morfologię powstającej uporządkowanej struktury opisując, że proces formowania materiałów M41S odbywa się według mechanizmu współdziałania w trzyetapowym procesie. Pierwszy z nich, kontrolowany jest oddziaływaniami elektrostatycznymi i polega na tworzeniu się par jonów pomiędzy krzemionką i środkiem powierzchniowo czynnym. Następnie pary jonowe samoorganizują się do mezofazy posiadającej najczęściej strukturę ciekłokrystaliczną: heksagonalną, regularną lub lamelarną w zależności od składu mieszaniny, pH i temperatury. Ostatnim etapem jest kondensacja nieorganicznych cząstek prowadząca do sztywnej struktury. W obecności obojętnych środków powierzchniowo czynnych, istotne znaczenie dla tworzenia organicznej/nieorganicznej mezofazy, mają wiązania wodorowe, a nie oddziaływania elektrostatyczne. Istnieją teorie, w których wyklucza się istnienie fazy ciekłokrystalicznej w środowisku reakcyjnym [36, 37], a powstawanie uporządkowanej struktury porównuje się m.in. do krystalizacji soli z roztworu przesyconego na przypadkowo uporządkowanych pałeczkach micelarnych [36]. Teoria wyrównania gęstości ładunku opracowana przez Moniera i współpracowników [38] zakłada, że oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dodatnimi jonami środka powierzchniowo czynnego oraz ujemnymi jonami krzemionki wpływają na powstanie uporządkowanej struktury mezoporowatej. W procesie kondensacji krzemionki

na powierzchni miceli zostaje naruszona równowaga elektrostatyczna, co powoduje łączenie się micel w uporządkowane struktury. Teoria ta została również wykorzystana przez Firouzu, Galarneau i współpracowników [39, 40]. Przeprowadzili oni szereg badań proponując mechanizm tworzenia mezoporowatej struktury MCM-41 przedstawiony na Rysunku 4 [40]. Krzemionka, po kilku minutach od dodania jej do roztworu surfaktantu, zastępuje jony bromu wokół powierzchni miceli umożliwiając dalsze formowanie się struktury heksagonalnej [40].

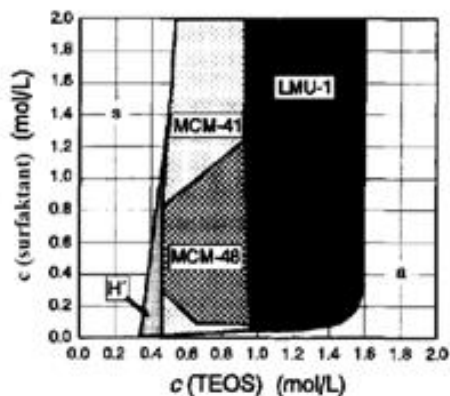


Rysunek 4. Schemat tworzenia struktury MCM-41 [40]

Figure 4. Diagram of MCM-41 structure creation [40]

Jak już wspomniano, powstało wiele prac opisujących modyfikacje syntezy metodą hydrotermalną pozwalające na otrzymywanie materiałów o określonych właściwościach [1, 6, 26–31]. Opierają się one na użyciu różnych stosunków ilościowych surfaktantu i krzemionki, dzięki czemu można kontrolować strukturę powstającego materiału. Przy użyciu bromku tetradecylotrimetyloamoniowego ( $C_{14}TMABr$ ) jako surfaktantu oraz TEOS jako źródła krzemionki struktury mezoporowate tworzą się pomiędzy dwiema fazami: fazą roztworu, gdy stężenie krzemionki nie przekracza 0,3 mol/L (oznaczona literą s na Rysunku 5) a fazą amorficzną tworzącą się, gdy stężenie TEOS przekroczy 1,6 mol/L (oznaczoną literą a na Rysunku 5). Początkowo, przy wzroście stężenia krzemionki powstaje dwuwymiarowa heksagonalna struktura ( $H'$  na Rysunku 5), a następnie gdy ilość krzemionki wynosi od 0,5 do 0,9 mol/L, duże znaczenie ma stężenie surfaktantu warunkując rodzaj uporządkowania. Produkt o strukturze regularnej (MCM-48) kształtuje się przy stężeniu surfaktantu wynoszącym od 0,3 do 0,8 mol/L, zaś przy pozostałych stężeniach można otrzymać MCM-41. Przy stężeniu TEOS od 0,9 do 1,6 mol/L produktem syntezy jest materiał lamelarny LMU-1, określany również, jako KIT-1 o nieuporządkowanej strukturze regularnej [29]. Założenia te potwierdzają badania naukowców z Uniwersytetu Cambridge, którzy za najlepszy stosunek surfaktantu do krzemionki dla MCM-48 uznali 0,8 [6].

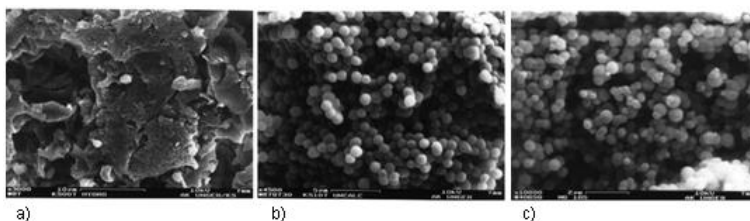




Rysunek 5. Diagram strukturalny materiałów mezoporowatych w zależności od stężenia surfaktantu i krzemionki [29]

Figure 5. Structural diagram of mesoporous materials depending on the concentration of surfactant and silica [29]

Kolejnym parametrem znacząco wpływającym na jakość powstającego produktu jest czas prowadzenia syntezy. W trakcie syntezy zachodzi szereg transformacji międzyfazowych: po 5 godzinach syntezy faza heksagonalna ( $H_1$ ) przekształca się z fazą lamelarną ( $L_1$ ), która dopiero po 62 godzinach przechodzi w fazę regularną ( $V$ ). Dalsze prowadzenie syntezy powoduje przejście do fazy lamelarniej drugiej ( $L_2$ ), która pozostaje stabilna. Ze względu na to, że struktura regularna jest fazą przejściową prowadzenie syntezy MCM-48 musi przebiegać w ściśle kontrolowanych warunkach [1, 28]. Udało się opracować metodę w której czas prowadzenia reakcji jest znacznie krótszy niż w tradycyjnej syntezie hydrotermalnej a proces można prowadzić w temperaturze pokojowej. Dodatkowo otrzymane materiały są w postaci rozseparowanych kulek (Rys. 6) o węższym przedziale średnic porów, co świadczy o ich jednolitości [12, 26, 42].

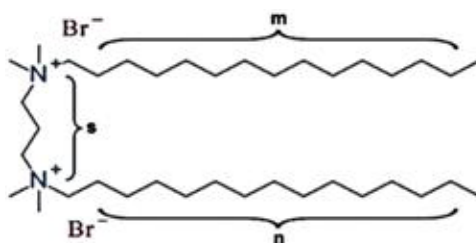


Rysunek 6. Zdjęcia SEM dla: a) MCM-48 zsyntezowanego metodą hydrotermalną, b) MCM-48 zsyntezowanego stosując nową syntezę [26] oraz c) MCM-41 zsyntezowanego stosując nową syntezę [42]

Figure 6. SEM images for: a) MCM-48 synthesized by hydrothermal method, b) MCM-48 synthesized using new synthesis [26] and c) MCM-41 synthesized using new synthesis [42]

Opisane powyżej metody syntezy opierają się na stosowaniu kationowych surfaktantów ( $S^+$ ) oraz ujemnie naładowanej krzemionki ( $I^-$ ) [31]. Zastosowanie

anionowego surfaktantu ( $S^-$ ) oraz dodatnio naładowanej krzemionki ( $I^+$ ) powoduje powstawanie głównie materiałów o zaburzonej mezostrukturze lamelarniej [32]. Zastosowanie tzw. mediatorów ( $X^-$  czy  $M^+$ ) pozwala na stosowanie surfaktantu i krzemionki o tym samym ładunku:  $S^+X^-I^+$  oraz  $S^-M^+I^-$ . Z badań wynika, iż wykorzystanie układu  $S^-M^+I^-$  daje ten sam efekt, co układ  $S^-I^+$  w związku, z czym nie wykorzystuje się ich do syntezy materiałów z grupy M41S [32]. Anionowe surfaktanty mogą być stosowane w połączeniu z surfaktantami kationowymi w celu poprawienia zdolności do tworzenia się struktury samoorganizującej sprzyjającej powstawaniu układu uporządkowanego [33]. Tanev i Pinnavaia [31] opracowali syntezę, w której wykorzystują obojętny surfaktant i krzemionkę ( $S^{0}I^0$ ) otrzymując mezoporowate sita molekularne o heksagonalnej strukturze (ang. *Heksagonal Mesoporous Sieves*, HMS). Zastosowanie układu  $S^+I^-$  pozwala na otrzymanie produktów MCM-41 o największej powierzchni właściwej oraz wielkości porów od 1,7 do 2,4 nm. Użycie natomiast surfaktantu obojętnego umożliwi syntezę materiałów HMS o objętości porów przekraczającej  $1,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ , jednak grubość ich ścian (1,7–3,0 nm) jest znacznie większa niż w przypadku MCM-41 (1,2–1,5 nm) [31]. W metodach syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych znaczącym odkryciem stały się środki powierzchniowo czynne z bliźniaczo rozmieszczonymi ładunkami o wzorze ogólnym:  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]2Br^-$  w skrócie określane, jako GEMINI (Rys. 7) [34].

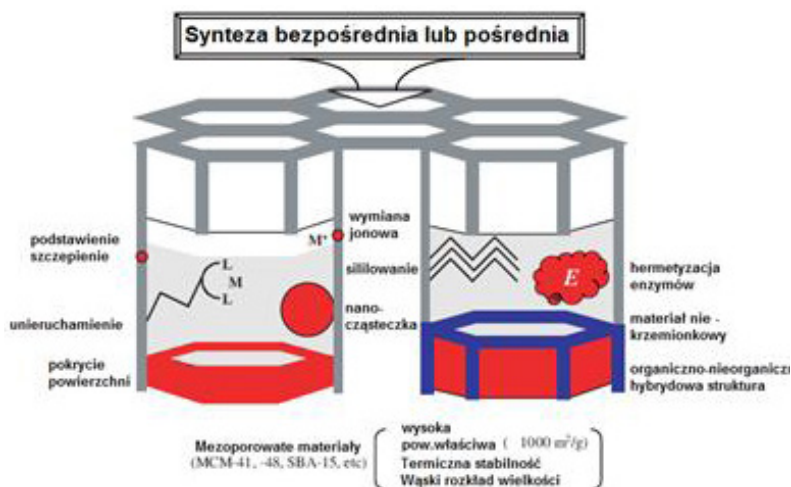


Rysunek 7. Schemat surfaktantu GEMINI  
Figure 7. The scheme of GEMINI surfactant

Długość łańcucha alkilowego ( $n$ ,  $m$ ) determinuje rozmiar porów, zaś długość „rozdzielacza” ( $s$ ) wpływa na rodzaj uporządkowania porów powstającego produktu: dla  $s$  od 10 do 12 powstaje MCM-48, zaś dla  $s < 10$  tworzy się MCM-41. Dodatkowo zastosowanie GEMINI pozwala na skrócenie czasu syntezy MCM-48 do 2 dni z otrzymaniem produktu o powierzchni właściwej w zakresie od 1200 do  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  [34].

## 2. MATERIAŁY KOMPOZYTOWE Z UDZIAŁEM MEZOPOROWATEJ KRZEMIONKI

Mezoporowata krzemionka dzięki swojej porowatej budowie stwarza możliwości polepszenia właściwości wielu materiałów. Istnieje kilka sposobów na modyfikację jej struktury w celu uzyskania odpowiednich kompozytów (Rys. 8) [32].



Rysunek 8. Schematyczny zarys różnorodnych metod prowadzonych w celu funkcjonalizacji mezoporowatych materiałów [32]

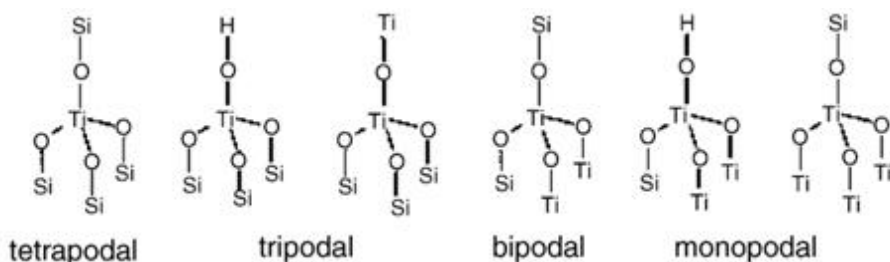
Figure 8. Schematic way of various methods used to functionalize mesoporous materials [32]

Budowa mezoporowatych sit molekularnych pozwala na umieszczenie cząstek innych substancji na powierzchni krzemionki, wewnątrz porowatej struktury, a także wewnątrz ścian. Pokrywanie mezoporowatych materiałów organicznymi oraz nieorganicznymi strukturami znacznie zmienia mikrośrodowisko wewnątrz mezoporów. Ponadto dzięki otwartej mezoporowatej strukturze z łatwością można unieruchomić na powierzchni ścian porów różne kompleksy regio- i enacjo-selektywne. Może to być korzystne w porównaniu z konwencjonalnymi mikro- lub makro-porowatymi nośnikami, ponieważ wielkość porów może być dokładnie dostosowana do wymagań zakotwiczonej substancji. Wbudowywanie w ściany porów różnych składników pozwala na zmianę składu mezoporowatego nośnika, a tym samym umożliwia tworzenie zdefiniowanych miejsc o określonej funkcji. Dzieje się tak w przypadku jonów metali zastępujących atomy krzemu w strukturze tworząc kwasowe bądź redoksose miejsca aktywne wykorzystywane później w reakcjach katalitycznych. Zaletą jest to, iż miejsca aktywne w zależności od procedury syntezy mogą być tworzone bezpośrednio lub pośrednio umożliwiając tym samym zmianę i kontrolę ich właściwości niezależnie od siebie [32].

## 2.1. KOMPOZYTY WYKORZYSTYWANE JAKO KATALIZATORY

Czyste materiały krzemionkowe są mało przydatne w dziedzinie katalizy, ponieważ nie wykazują one właściwości redukująco-utleniających bądź właściwości kwasowo-zasadowych. Aktywność katalityczną można uzyskać dzięki generacji centrów aktywnych: redokсовых lub kwasowo-zasadowych. Aktywacja może przebiegać na trzy sposoby: wprowadzeniu pojedynczych atomów metali do szkieletu sita, modyfikacji kationów poza sieciowych oraz immobilizacji aktywnych kompleksów na powierzchni krzemionki. Wykorzystanie uporządkowanych materiałów mezoporowatych umożliwia uzyskanie dobrej dyspersji składnika aktywnego dzięki równomiernemu rozmieszczeniu grup silanowych i siloksanowych w porach [43].

Tytan wykorzystuje się, jako katalizator w reakcjach utleniania związków organicznych. Dzięki możliwości wprowadzenia go do sieci mezoporowatej krzemionki otrzymuje się katalizatory o wysokorozwiniętej powierzchni z atomami tytanu rozproszonymi wewnątrz ścian [44]. Mezoporowate katalizatory z tytanem (Ti-MCM-41) zostały wykorzystane w katalizie reakcji redoks, np. podczas utleniania związków organicznych za pomocą nadtlenku wodoru ( $H_2O_2$ ) lub wodoronadtlenku tert-butylu (TBHP) w łagodnych warunkach. Zsyntezowane katalizatory Ti-MCM-41 wykazują wysoką aktywność i selektywność w reakcjach utleniania cyklicznych i rozgałęzionych alkoholi, co jest spowodowane dużą objętością porów ułatwiającą łatwy dostęp cząsteczkom do centrów aktywnych przy jednoczesnej możliwości powstawania dużych produktów przejściowych. Dodatkowo zmniejszone są efekty związane z dyfuzją produktów i substratów [45–51]. Katalizatory krzemionki z tytanem znalazły również szerokie zastosowanie w reakcjach epoksydacji [52–60]. Wyniki wykazały, że atomy tytanu są przyłączone do powierzchni ściany MCM-41 przez czterokrotną koordynację. Czterokrotnie skoordynowane atomy tytanu są przeważnie szczepione przez dwa lub jeden mostek krzemowo-tlenowy (-O-Si-O), co prowadzi do powstania tak zwanych bipodalnych lub monopodalnych centrów tytanowych w częściowo spolimeryzowanych stanach, które są uważane za centra aktywne katalitycznie mające wysoką aktywność i selektywność w reakcji epoksydowania (Rys. 9) [57].



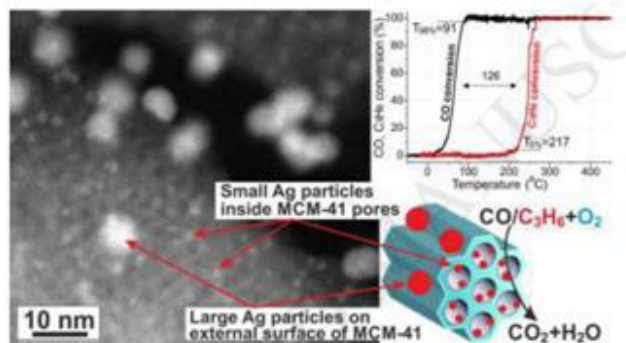
Rysunek 9. Niektóre możliwe czterokrotnie skoordynowane typy tytanu w Ti-MCM-41 [57]  
 Figure 9. Some possible four-fold coordinated titanium species in Ti-grafted MCM-41 [57]

Dodatkowo zaczęto wykorzystywać kompozyty Ti-MCM-41 jako podłoża do innych katalizatorów. Ich zastosowanie pozwoliło na zwiększenie dyspersji cząsteczek np. tlenków lub metali co wynikało z silniejszej interakcji między materiałami. Taka modyfikacja powierzchni Ti-MCM-41 zwiększyła np. konwersję dibenzotiofenu i stałe szybkości pseudo pierwszego rzędu [61–66]. Kompozyty mezoporowatej krzemionki z tytanem i tlenkiem tytanu (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) wykorzystuje się również jako fotokatalizatory [67–71]. Wykazują one znacznie większą aktywność fotokatalityczną, w porównaniu do czystych materiałów, o czym w znacznym stopniu decyduje budowa porów. Niestety sama dyspersja tytanu bądź  $\text{TiO}_2$  na nośniku krzemionkowym nie może całkowicie wyeliminować wad takich jak aktywność fotokatalityczna w promieniowaniu UV oraz szybka rekombinacja foto generowanych par elektron-dziura. Wśród metod stosowanych w celu zmniejszenia tych niedogodności jest jono-domieszkowanie lub hetero-szczepienie z innymi półprzewodnikami [71].

Oprócz tytanu do sieci MCM-41 wprowadzono także inne metale przejściowe m.in. wanad, cyrkon, niob, żelazo, ruten, srebro, nikiel, wolfram [43, 72–98]. Katalizatory mezoporowate z niklem zostały zastosowane m.in. w procesie oligomeryzacji propenu wykazując większą aktywność i lepszą selektywność w kierunku trimerów i tetramerów propenu w porównaniu do katalizatorów na bazie zeolitów o średnich porach [72]. Połączenie rutenu i niklu w bimetaliczne kompozyty z MCM-41 poprawiło zachowanie katalityczne monometalicznego Ni/MCM-48 w reakcji uwodornienia D-glukozy w sorbitol, zwiększając szybkość reakcji i wykazując całkowitą selektywność do sorbitolu przez minimalizowanie wytwarzania mannitolu [73, 74]. Kompozyt mezoporowatej krzemionki i wolframu wykazuje dużą aktywność katalityczną w reakcji utleniania cyklopentenu (CPE) do aldehydu glutarowego (GA) [75, 76]. Przy optymalnej zawartości wolframu w kompozycie wynoszącej 20% wag wydajność powstającego aldehydu glutarowego jest o 66% większa niż przy użyciu tradycyjnego katalizatora tlenku wanadu(VI). Podobne właściwości katalityczne wykazują kompozyty wanadu z MCM-41 [77]. Materiały na bazie wanadu są godnymi uwagi katalizatorami utleniającymi, jednak dodatkowo można opracować miejsca kwasowe, co czyni je potencjalnymi bifunkcyjnymi katalizatorami łączącymi miejsca redoks i kwasu Lewisa [78]. Sita molekularne z wanadem (V-MCM-41) zsyntetyzowane metodą hydrotermiczną *in-situ* wykazał dobrą selektywność katalityczną w katalitycznym utlenianiu styrenu przy użyciu nadtlenu wodoru, a selektywność benzaldehydu i kwasu fenylooctowego osiągnęła odpowiednio 30,68% i 49,44% [82].

Kompozyt niobu i krzemionki (Nb-MCM-41) wykorzystano do katalizy jednoetapowej syntezy kaprolaktamu z cykloheksanonu poprzez łączoną ammoksymację w fazie ciekłej i przegrupowanie Beckmanna z użyciem  $\text{H}_2\text{O}_2$  i amoniaku [93]. Katalizator kompozytu ze srebrem (Ag/MCM-41) wytworzony techniką impregnacji posiada dwa rodzaje cząstek srebra: ultramałe ( $< 3$  nm) wewnątrz porów oraz duże (4–8 nm) na zewnętrznej powierzchni MCM-41. Struktura mezoporowatej krzemionki służy jako nanoreaktor do syntezy i stabilizacji małych nanocząstek Ag. Testy

katalityczne w mieszaninie utleniającej zawierającej 1% tlenku węgla(II) (CO) i 1% propylenu wykazują, że katalizator Ag/MCM-41 można stosować do selektywnego utleniania CO w obecności propylenu od temp. 91°C (konwersja CO > 98%) do temp. 217°C (konwersja propylenu < 5%). Dzięki temu katalizator można stosować do oczyszczania węglowodorów z CO przez selektywne jego utlenianie (Rys. 10) [96].



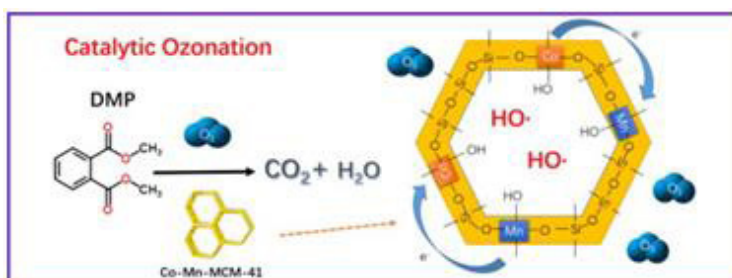
Rysunek 10. Zdjęcie HAADF-STEM katalizatora Ag/MCM-41 oraz jego aktywność katalityczna w utlenianiu mieszaniny CO oraz propylenu ( $C_3H_6$ ) [96]

Figure 10. HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) images of Ag/MCM-41 catalyst and activity in oxidation of mixture of CO and propylene [96]

Kompozyty metali i ich tlenków z mezoporowatą krzemionką znalazły zastosowanie jako katalizatory w procesie ozonowania [99–111]. Jest to bardzo atrakcyjna technika oczyszczania ścieków ze względu na możliwość rozkładu toksycznych związków organicznych oraz zwiększenie biodegradowalności wycieku. Ozon ( $O_3$ ) jest skutecznym utleniaczem, ponieważ może selektywnie utleniać nienasycone wiązania podwójne i struktury aromatyczne. Wykorzystanie katalizatora w ozonowaniu, jest korzystne w zwiększaniu degradacji odpornych materiałów organicznych, wspomaga dekompozycję ozonu w celu wytworzenia rodników hydroksylowych oraz ułatwia adsorpcję i reakcję związków organicznych z ozonem na powierzchni katalizatora [99]. W tym celu często stosowany jest kompozyt krzemionki z żelazem (Fe/MCM-41) [100–104]. Przy jego użyciu skuteczność degradacji diklofenaku wzrasta 2,8 krotnie w porównaniu do samego ozonowania [103]. Kompozyt Fe/MCM-48 posiada dużą powierzchnię właściwą i wysoce uporządkowaną mezoporowatą strukturę, dzięki której zwiększa się szybkość reakcji oraz dyfuzja produktów. Poprawiło to usuwanie węgla organicznego (TOC), przy czym około 49,9% TOC usunięto w procesie ozonowania w czasie 60 minut, co jest dwukrotnie większe niż w ozonowaniu bez katalizatora [102]. Przeprowadzono serię eksperymentów w celu zbadania aktywności katalitycznej kompozytów krzemionki z cerem (Ce/MCM-48 oraz Ce/MCM-41) do ozonowania kwasu kłofiliowego w roztworze wodnym. Wydajność TOC dla Ce/MCM-48/ $O_3$  może wynosić do 64% przy 120

minutach reakcji, 54% dla Ce/MCM-41/O<sub>3</sub>, a tylko 24% dla MCM-48/O<sub>3</sub> oraz 23% dla samego ozonowania [108].

Bimetaliczny katalizator kobaltu i manganu (Co-Mn-MCM-41) badano pod kątem degradacji ftalanu dimetylu (DMP) za pomocą ozonowania, wykazując, że zastosowanie Co-Mn-MCM-41 znacznie przyspieszyło ten proces. Wydajność TOC wyniosła 94% a wydajność usuwania DMP 99,7% po 15 minutach w optymalnych warunkach. Wzmocniona reaktywność katalityczna została przypisana wysokiej dyspersji kobaltu i manganu w porach MCM-41, co sprzyjało rozkładowi ozonu i powstawaniu rodników hydroksylowych a tym samym przyspieszeniu degradacji DMP w ozonowaniu katalitycznym (Rys. 11). Dodatkowo katalizator Co-Mn-MCM-41 pozostawał stabilny w łagodnych warunkach kwasowych i nadal wykazywał wysoką aktywność po wielokrotnym użyciu [109].



Rysunek 11. Schemat ozonowania katalitycznego ftalanu dimetylu (DMP) z użyciem bimetalicznego katalizatora kobaltu i manganu (Co-Mn-MCM-41) [109]

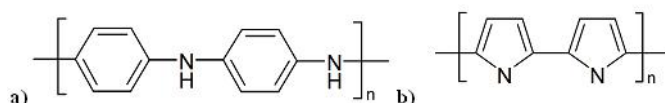
Figure 11. Scheme of catalytic ozonation of dimethyl phthalate (DMP) using bimetallic cobalt and manganese catalyst (Co-Mn-MCM-41) [109]

Tlenek manganu osadzony na nośniku MCM-41 (MnOx/MCM-41) został wykorzystany do degradacji nitrobenzenu. Wydajność degradacji dla ozonowania katalitycznego była 4,5 razy większa niż samo ozonowanie [111].

## 2.2. KOMPOZYTY Z POLIMERAMI

Kompozyty polimerowe należą do hybrydowych materiałów zbudowanych z matrycy organicznego polimeru rozproszonej w nieorganicznej krzemionce. Wykazują one wyjątkowe właściwości łącząc w sobie zalety organicznych polimerów (np. plastyczność, elastyczność i przewodnictwo) oraz nieorganicznej krzemionki (np. stabilność termiczna, sztywność) [112]. Wielkość porów krzemionek z grupy M41S jest wystarczająca, aby „pomieścić” makrocząsteczki, co pozwala na wytworzenie interakcji pomiędzy polimerem i fazą nieorganiczną [113]. Najczęściej wykorzystywanymi monomerami są styren, etylen, propylen, anilina, pirol, octan winylu oraz metakrylan metylu [114]. W celu uzyskania kompozytu polimerowego o dobrej dyspersji i zwiększonej adhezji konieczna jest modyfikacja powierzchni

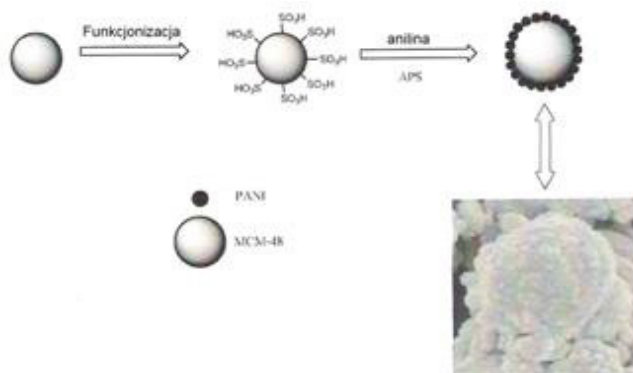
krzemionki. Wykorzystywane są dwie metody: postsyntezywanej modyfikacji oraz współkondensacji [115]. Synteza materiałów kompozytowych z wykorzystaniem mezoporowatej krzemionki może przebiegać wg. trzech głównych metod: mieszanina, polimeryzacji *in-situ* oraz polimeryzacji powierzchniowo-inicjowanej [113]. Polimery przewodzące ze względu na możliwość przewodzenia prądu elektrycznego są często wykorzystywane w mezoporowatych kompozytach polimerowych. Szczególnym zainteresowaniem wśród badaczy cieszą się polianilina (PANI) oraz polipirol (PPy) (Rys. 12), które swoje przewodnictwo zawdzięczają posiadaniu sprzężonego układu wiązań podwójnych umożliwiającego transport elektronów [116].



Rysunek 12. Budowa postaci neutralnej a) polianiliny oraz b) polipirolu [116]

Figure 12. Structure of the neutral form a) polyaniline and b) polypyrrole [116]

Polianilina ze względu na łatwą syntezę oraz dobrze poznane właściwości elektryczne, biologiczne i optyczne stanowi podstawowy materiał do badań mezoporowatych kompozytów z polimerami przewodzącymi [117–127]. Wykorzystując metodę polimeryzacji *in-situ* aniliny z modyfikowanym powierzchniowo materiałem MCM-48 (F-MCM-48) schematycznie przedstawioną na Rysunku 13, można otrzymać kompozyt w postaci kulistych aglomeratów.



Rysunek 13. Schemat syntezy kompozytu PANI/F-MCM-48 [118]

Figure 13. Synthetic diagram of the PANI / F-MCM-48 composite [118]

Dzięki takiemu połączeniu z krzemionką otrzymany produkt charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną oraz przewodnictwem elektrycznym rzędu  $10^{-2}$  S/cm [118]. Funkcjonalizując wnętrza porów MCM-41 grupami sulfonowymi uzyskuje się kompozyt PANI/MCM-41 gdzie polianilina przyjmuje formę najbardziej przewodzącą (sól emeraldyny) bez konieczności późniejszego domieszkowa-



nia jej innym kwasem. Dodatkowo przyłączone grupy sulfonowe powodują silniejsze oddziaływanie pomiędzy sfunkcjonalizowanym szkieletem nieorganicznym i zaadsorbowaną aniliną niż w przypadku MCM-41 [119]. Polianilinę w formie soli emeraldyny można otrzymać również syntezując kompozyt z mezoporowatą krzemionką w kwaśnym środowisku wodnym w obecności jonów miedzi [120]. Kompozyt polianiliny, siarki i krzemionki MCM-41 (Rys. 14) zbadano pod kątem wykorzystania w bateriach litowo siarkowych. Okazało się, że prezentował on doskonałą odwracalną pojemność  $506,3 \text{ mAh g}^{-1}$  po 150 cyklach, co jest znacznie wyższe w porównaniu do czystej siarki [121].



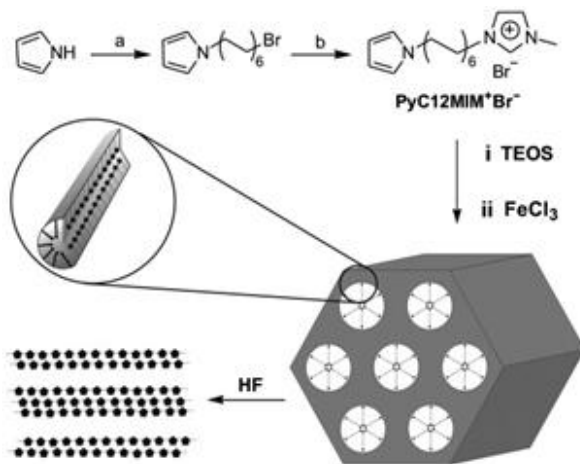
Rysunek 14. Schemat procesu przygotowania kompozytu z polianiliną, siarką i krzemionką [121]

Figure 14. Microstructure evolution of polyaniline, sulfur, silica composite in preparation process [121]

Wyniki elektrochemicznych testów wykazały, że kompozyt grafenu, polianiliny i mezoporowatej krzemionki wykazuje wysoką pojemność ( $405 \text{ F g}^{-1}$ ) oraz stabilność (91,4%) podczas ładowania-rozładowania galwanostaticznego dla 1000 cykli co stwarza wysoki potencjał wykorzystania tego materiału w komercyjnych superkondensatorach [122]. Kompozyt PANI@MCM-41 wykorzystuje się również jako ciecz elektreologiczną (zawiesina drobin przewodnika rozproszona w izolacyjnej cieczy) gdzie polianilina osadzona w kanałach MCM-41, a nie na jego powierzchni, osiąga przewodnictwo ok.  $10^{-9} \text{ S/cm}$  [123, 124].

Polipirol wzbudza szerokie zainteresowanie ze względu na wysoką przewodność i polaryzowalność, dobrą stabilność środowiskową oraz właściwości elektreologiczne. Otrzymano kompozyt polipirolu w MCM-41 (PPy@MCM-41) oraz kompozyt polipirolu w MCM-48 (PPy@MCM-48) poprzez chemiczną polimeryzację *in-situ* z zastosowaniem chlorku żelaza (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) [128, 129]. Kompozyty krzemionki i polipirolu można utworzyć elektrochemicznie. Tworzące się filmy kompozytowe składają się z cząstek polipirolu i MCM-41, w których pirol jest elektrochemicznie utleniony na wewnętrznej ścianie cząstek krzemionki [130]. Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych sfunkcjonalizowanych monomerami polipirolu ( $\text{PyC12MIM}^+\text{Br}^-$ ) do syntezy krzemionki MCM-41 a następnie ich che-

miczna polimeryzacja z zastosowaniem chlorku żelaza (III) pozwala na otrzymanie długich dwu wymiarowych struktur polipirolu (Rys. 15) [131, 132].



Rysunek 15. Schematyczna ilustracja budowy wysoko uporządkowanej krzemionki z nanorurkami polipirolowymi w kanałach: a) 1,12-dibromododekan, KOH/DMF, RT, 24 h; b) 1-metyloimidazol, toluen, refluksowany przez 24 godziny [131]

Figure 15. Schematic illustration of the construction of highly ordered silica containing aligned polypyrrole nanowires within channels: a) 1,12-dibromododecane, KOH/DMF, RT, 24 h; b) 1-methylimidazole, toluene, refluxed for 24 h [131]

Polipirol w połączeniu z mezoporowatą krzemionką może być stosowany jako faza rozproszona w zawiesinie oleju silikonowego wykazując typowe zachowanie cieczy elektoreologicznej charakteryzując się szybką i znacznie polepszoną polaryzacją wewnątrz cząstek pod wpływem pola elektrycznego, jak również anizotropową charakterystyką właściwości elektrycznych [133–136].

Otrzymano również kompozyty z innymi polimerami m.in. kompozyty MCM-41 z poli(difenyloaminą) [137] lub poli(alkoholem furfurylowym) [138], kompozyty MCM-48 z poli(4-winylopirydyną) (P4VP@MCM-48) [139], z polistyrenem lub poli(winyloacetalem) [140] czy nowe nanosieci kompozytowe MCM-41 z polipropylenem [141, 142]. Dodatkowo zbadano wpływ rodzaju użytej matrycy krzemionkowej na stabilność termiczną kompozytów poli(metakrylanu metylu) – PMMA. Stabilność termiczna rośnie w następującej kolejności: PMMA < PMMA@MCM-41 < PMMA@MCM-48 < PMMA@SBA-15, co spowodowane jest głównie różnicą w wielkości porów [143]

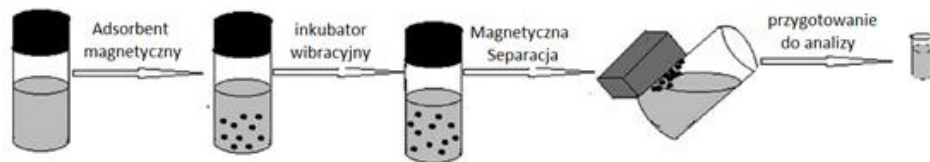
### 2.3. KOMPOZYTY WYKORZYSTYWANE JAKO SORBENTY

Uporządkowane materiały mezoporowate wykazują szereg potencjalnych zastosowań w procesach adsorpcji dzięki swoim szczególnym właściwościom fizykochemicznym m.in. dużej powierzchni właściwej oraz uporządkowanej mezoporowatości. Głównym wykorzystaniem jest użycie ich w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody i gazów [144–158].

Kompozyty MCM-48 z różnymi aminami użyto w procesie adsorpcji tlenu węgla(IV). Z badań wynika, iż MCM-48 z przytwierdzoną propyloaminą wykazuje wysoką szybkość i selektywność adsorpcji, wobec CO<sub>2</sub> w mieszaninie z azotem [145]. Badania pokazują, że utworzenie kompozytu zeolitu z MCM-41 (MCM-41/13X) prowadzi do zwiększonej szybkości wchłaniania i zmniejszenia stopnia dezaktywacji tlenu węgla (IV) tym samym zdolność adsorpcji wzrasta i osiąga pojemność 1,2 mmol g<sup>-1</sup> w temp. 300°C i pod ciśnieniem 1 bar, która jest prawie dwukrotnie większa w porównaniu do próbki czystego MCM-41 [146]. Możliwe jest zastosowanie kompozytów uporządkowanych materiałów mezoporowatych z niobem i niklem w procesach deodoryzacji, podczas których usuwane są odortwórcze związki siarki. Jednym z nich jest siarczek dibutyłowy, który kompozyty z MCM-41 adsorbują ze znacznie wyższą pojemnością sorpcyjną niż zeolit Y [147]. Do adsorpcji siarkowodoru wykorzystano kompozyty MCM-41 oraz MCM-48 z jednorodnymi nanocząsteczkami tlenu żelaza(III) rozproszonymi w mezoporach [148].

Kompozyty uporządkowanych materiałów krzemionkowych mają szerokie potencjalne zastosowania w procesach oczyszczania wód. Przez wzbogacenie ich grupami organicznymi można otrzymać dobre adsorbenty kationów metali ciężkich takich jak: ołów, kadm, arsen, miedź, nikiel, cynk i rtęć [149–155]. Prowadzono badania nad wykorzystaniem zmodyfikowanych monowarstwą merkaptopropylo-trimetoksylanu materiałów MCM-41 w usuwaniu rtęci i innych metali ciężkich w wodnych i niewodnych odpadach. Adsorbenty te wykazały się dużą skutecznością, stabilnością oraz prawdopodobną możliwością regeneracji, co stwarza szereg zastosowań przemysłowych i środowiskowych [151]. Do usuwania niklu i miedzi wykorzystano kompozyty krzemionki ze związkami organicznymi z grupami aminopropyłowymi [152]. Usuwanie chromu badano przy użyciu kompozytów mezoporowatej krzemionki z polimerami [153], z diaminami [154] czy podłożem ceramicznym [155]. Kompozyty z diaminami wykazywały maksymalną zdolność adsorpcji 166,67 mg g<sup>-1</sup> dla jonów chromu(VI) [154]. Membrany kompozytowe na podłożu ceramicznym wykazywały usunięcie Cr do 77%, zaś kompozyty z polimerami zdolne były do usunięcia tego metalu na poziomie ponad 85% [153, 155]. Dodatkowym aspektem stało się wykorzystanie cząstek magnetycznych żelaza w tworzeniu kompozytów krzemionkowych do usuwania metali ciężkich. Zsyntezowano magnetyczną mezoporowatą krzemionkę MCM-48 funkcjonalizowaną aminą (-NH<sub>2</sub>) i dendrymeramidami na bazie melaminy (MDA) (MDA-magMCM-48),

którą można łatwo oddzielić od wodnych roztworów przez zastosowanie pola magnetycznego (Rys. 16) [156].



Rysunek 16. Schematyczna ilustracja separacji magnetycznej jonów metali ołowiu, miedzi, chromu i kadmu na MDA-magMCM48 [156]

Figure 16. Schematic illustration of magnetic separation of lead, copper, chrome and cadmium ions onto MDA-magMCM48 [156]

Adsorpcję jonów metali opisywano za pomocą modelu pseudo-drugiego rzędu i izotermą sorpcji Langmuira o maksymalnej zdolności adsorpcji 127,24, 125,80, 115,60 i 114,08 mg g<sup>-1</sup> odpowiednio dla jonów metali ołowiu, miedzi, chromu i kadmu. Kompozyt MDA-magMCM-48 został poddany regeneracji i okazał się odpowiedni do ponownego użycia w kolejnych trzech cyklach adsorpcji i desorpcji bez znaczącej utraty zdolności adsorpcji [156].

Potencjalne zastosowanie jako adsorbenty w oczyszczaniu wód i ścieków znalazły również kompozyty krzemionki z węglem [157, 158]. Tlenek grafenu oraz zredukowany tlenek grafenu zamknięty w porach MCM-48 wykorzystano do remediacji kofeiny (CAF) i fenacetyny (PHE) z roztworu wodnego. Badania wykazały, że kompozyt ze zredukowanym tlenkiem grafenu ma lepszą zdolność adsorpcji wynoszącą 153,8 i 212,7 mg g<sup>-1</sup> dla CAF i PHE odpowiednio [157]. Adsorpcję nitrobenzenu (NB) z wody prowadzono wykorzystując kompozyty: pirolizowanego MCM-41 (Si-C), pirolizowanego Al-MCM-41 (Al-C), MCM-41 zawierającego grafitowy azotek węgla g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Si-C<sub>3</sub>) i Al-MCM-41 zawierającego g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Al-C<sub>3</sub>). Wyniki wykazały, że adsorpcja NB była szybka i osiągnęła stan równowagi w czasie poniżej 5 minut. Maksymalna zdolności adsorpcji nitrobenzenu na sorbentach: Al-C, Si-C, Al-C<sub>3</sub> i Si-C<sub>3</sub> wynosiła odpowiednio 243,9 217,4 116,3 i 54,95 mg g<sup>-1</sup> [158].

## PODSUMOWANIE

Uporządkowane mezoporowate krzemionki z grupy M41S cechują się wysoką trwałością, dużą powierzchnią właściwą oraz określonym układem porów o rozmiarach pozwalających na „pomieszczenie” w nich makrocząsteczek. Ich synteza zazwyczaj przebiega z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, jednak odpowiednie jej modyfikacje pozwalają na otrzymanie produktów o określonych właściwościach. Dzięki możliwości sfunkcjonalizowania zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej powierzchni krzemionki możliwe jest tworzenie kompozytów z różnymi substancjami. Tworzenie takich kompozytów daje możliwość połączenia właściwości kilku materiałów otrzymując produkt o pożądanym cechach. Kompozyty te mogą

być następnie wykorzystywane m.in. jako katalizatory wielu reakcji chemicznych czy adsorbenty stosowane przy oczyszczaniu wód, ścieków lub gazów. Połączenie matrycy krzemionkowej z polimerem pozwala na otrzymanie materiału łączącego właściwości obu komponentów. Większość prac dotyczy kompozytów krzemionki z polianiliną oraz polipirolem, które cechują się dobrymi właściwościami przewodzącymi oraz łatwością syntezy.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 2075.
- [2] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1146.
- [3] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6092.
- [4] 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.*, 1992, **114**, 10834.
- [5] P. Niebrzydowska, P. Kuśtrowski, *Mezoporowate materiały węglowe uzyskane na bazie krzemionek*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2012.
- [6] A.A. Romero, M.D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 5294.
- [7] S. Biz, M.L. Ocelli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1998, **40**, 329.
- [8] J. Choma, M. Jaroniec, J. Klinik, *Ochrona środowiska*, 2006, **28**, 3.
- [9] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710.
- [10] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 254.
- [11] D. Kumar, K. Schumacher, C. Hohenesche, M. Grun, K.K. Unger, *Coll. and Surf.*, 2001, **109**, 187.
- [12] K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger, *Langmuir*, 2000, **16**, 4648.
- [13] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1999, 2568.
- [14] V. Alfredsson, M.W. Anderson, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1141.
- [15] L.A. Solovoyov, O.V. Belousov, R.E. Dinnebier, A.N. Shmakov, S.D. Kirik, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3233.
- [16] G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, A. Zukal, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 273.
- [17] J. Diaz, J. Perez-Pariente, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, 2003, **14**, 48.
- [18] A. Kierys, J. Goworek, *Materiały krzemionkowe nowej generacji*, Zakład Adsorpcji, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2013.
- [19] D. Trong On, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, **22**, 211.
- [20] L.Y. Chen, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Microporous Mater.*, 1997, **12**, 323.
- [21] M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **33**, 149.
- [22] A. Doyle, B.K. Hodnett, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **63**, 53.
- [23] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1682.
- [24] O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Elsevier*, 1995, **91**, 309.
- [25] H. De-run, Ch. Sheng-li, Z. Zheng, Ch. Ai-Cheng, L. Rui, *J. Fuel Chem. Technol.*, 2012, **40**, 5.
- [26] K. Schumacher, M. Grun, K.K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 201.
- [27] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Wiadomości Chemiczne*, WUW, Wrocław 2001.
- [28] J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3690.
- [29] P. Behrens, A. Glaue, Ch. Hagganmuller, G. Schechner, *Solid State Ion.*, 1997, **255**, 101.

- [30] M. Widenmeyer, R. Anwander, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1827.
- [31] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2068.
- [32] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **77**, 1.
- [33] J. Wang, J. Lu, J. Yang, W. Xiao, J. Wang, *Mater. Lett.*, 2012, **78**, 199.
- [34] P. Van Der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8847.
- [35] A. Sayari, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1840.
- [36] C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 1993, **2**, 27.
- [37] Davis, E. Mark, *Nature*, 1993, **364**, 391.
- [38] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, *Science*, 1993, **261**, 1299.
- [39] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, 1995, **267**, 1138.
- [40] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajulaa, L. Mollob, B. Fubini, M.F. Ottaviano, *J. Coll. Interf. Scien.*, 1998, **201**, 105.
- [41] M. Luechinger, L. Frunz, G.D. Pirngruber, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **64**, 203.
- [42] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 207.
- [43] I. Nowak, M. Ziółek, *Mezoporowate sita molekularne-synteza, charakterystyka, właściwości fizykochemiczne i katalityczne*, [w:] *Wiadomości Chemiczne*, WUW, Wrocław 2001.
- [44] X.L. Yang, W.L. Dai, R. Gao, K. Fan, *J. Catal.*, 2007, **249**, 278.
- [45] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 147.
- [46] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, 321.
- [47] S.K. Roy, D. Dutta, A.K. Talukdar, *Mater. Res. Bull.* 2018, **103**, 38.
- [48] J. Liu, S. Fang, R. Jian, F. Wu, P. Jian, *Power Technology*, 2018, **329**, 19.
- [49] N. Igarashi, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **104**, 269.
- [50] W.H. Yu, C.H. Zhou, X.S. Xu, Z.H. Ge, *Chinese Chem. Lett.*, 2007, **18**, 341.
- [51] L.J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P.C. Bulman Page, G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal.*, 2001, **165**, 243.
- [52] M. Fadhli, I. Khedher, J.M. Fraile, *Compte Rendu Chimie*, 2017, **20**, 827.
- [53] M. Fadhli, I. Khedher, J.M. Fraile, *J. Mol. Catal.*, 2016, **420**, 282.
- [54] J. Silvestre-Alberó, M.E. Domine, J.L. Jordá, M.T. Navarro, A. Corma, *Appl. Catal. A*, 2015, **507**, 14.
- [55] A. Wróblewska, A. Fajdek, J. Wajzberg, E. Milchert, *J. Hazardous Mater.*, 2009, **170**, 405.
- [56] J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A*, 2004, **266**, 223.
- [57] Q. Yuan, A. Hagen, F. Roessner, *Appl. Catal. A*, 2006, **303**, 81.
- [58] C. Berlini, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, N. Ravasio, *Catal. Today*, 2000, **60**, 219.
- [59] K. Lin, P.P. Pescarmona, K. Houthoofd, D. Liang, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 2009, **263**, 75.
- [60] D. Marino, N.G. Gallegos, J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, *Catal. Today*, 2008, **133-135**, 632.
- [61] S.K. Mohamed, A.A. Ibrahim, A.A. Mousa, M.A. Betiha, H.M.A. Hassan, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, **195**, 174.
- [62] M.M. Ambursa, P. Sudarsanam, L.H. Voon, S.B.A. Hamid, S.K. Bhargava, *Fuel Process. Technol.*, 2017, **162**, 87.
- [63] S.B. Abd Hamid, M.M. Ambursa, P. Sudarsanam, L.H. Voon, S.B.A. Hamid, S.K. Bhargava, *Catal. Commun.*, 2017, **94**, 18.
- [64] F.J. Méndez, G. Bravo-Ascención, M. González-Mota, I. Puente-Lee, T.E. Klimova, *Catal. Today*, 2018.

- [65] K. Aghapoor, M.M. Amini, K. Jadidi, F. Mohsenzadeh, M.R. Jalali, *Solid State Sciences*, 2015, **49**, 10.
- [66] J. González, L.F. Chen, J.A. Wang, M. Manríquez, J.L. Contreras, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **379**, 367.
- [67] K. Zhou, X.-D. Xie, C.-T. Chang, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **416**, 248.
- [68] H. Chen, Y.-P. Peng, K.-F. Chen, C.-H. Lai, Y.-C. Lin, *J. Environ. Sci.*, 2016, **44**, 76.
- [69] Y.-J. Do, J.-H. Kim, J.-H. Park, S.-S. Park, G.-D. Lee, *Catal. Today*, 2005, **101**, 299.
- [70] V.-H. Nguyen, S.D. Lin, J.C.S. Wu, H. Bai, *Catal. Today*, 2015, **245**, 186.
- [71] M. Mureseanu, M. Filip, S. Somacescu, A. Baran, G. Carja, V. Parvulescu, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **444**, 235.
- [72] N.A. Bhore, I.D. Johnson, K.M. Keville, Q.N. Le, G.H. Yokomizo, U.S. Patent 5, 1993, **260**, 501.
- [73] A. Romero, A. Nieto-Marquez, E. Alonsa, *Appl. Catal. A*, 2017, **529**, 49.
- [74] A. Romero, E. Alonsa, A. Sastre, A. Nieto-Marquez, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **224**, 1.
- [75] X.L. Yang, W.L. Dai, R. Gao, K. Fan, *J. Catal.*, 2007, **249**, 278.
- [76] X.L. Yang, W.L. Dai, R. Gao, H. Chen, H. Li, Y. Cao, K. Fan, *J. Mol. Catal. A*, 2005, **241**, 205.
- [77] Z. Zhang, J. Suo, X. Zhang, S. Li, *Appl. Catal. A: General*, 1999, **179**, 11.
- [78] T.H. Abreu, C.I. Meyer, C. Padró, L. Martins, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **237**, 219.
- [79] X. Wang, G. Zhou, Z. Chen, Q. Li, C. Xu, *Appl. Catal.*, 2018, **555**, 171.
- [80] X. Wang, G. Zhou, Z. Chen, W. Jiang, H. Zhou, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **223**, 261.
- [81] A.L. Cánepa, V.R. Elías, V.M. Vaschetti, E.V. Sabre, S.G. Casuscelli, *Appl. Catal.*, 2017, **545**, 72.
- [82] J. Xu, Q. Zhang, F. Guo, J. Hong, W. Chu, *J. Energ. Chem.*, 2016, **25**, 1058.
- [83] Z. Han, X. Xue, J. Wu, W. Lang, Y. Guo, *Chinese J. Catal.*, 2018, **39**, 1099.
- [84] A.S.Al-Fatesh, H. Atia, J.K. Abu-Dahrieh, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, *Int. J. Hydr. Energy*, 2018.
- [85] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Catal. Today*, 2018.
- [86] M. Ye, Y. Tao, F. Jin, H. Ling, J. Huang, *Catal. Today*, 2018, **307**, 154.
- [87] H. Batmani, N.N. Pesyan, F. Havasi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **257**, 27.
- [88] R.Y. Abrokwha, V.G. Deshmane, D.Kuila, *J. Mol. Catal. A*, 2016, **425**, 10.
- [89] J. Ding, M. Cui, T. Ma, R. Shao, P. Wang, *Mol. Catal.*, 2018, **457**, 51.
- [90] X. Chu, D. Zhou, D. Li, K. Xia, Q. Xia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **230**, 166.
- [91] Y.-C. Chien, H.P. Wang, S. Liu, T.L. Hsiung, C. Peng, *J. Hazardous Mater.*, 2008, **151**, 461.
- [92] M. Selvaraj, P.K. Sinha, K. Lee, I. Ahn, T.G. Lee, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **78**, 139.
- [93] M. Anilkumar, W.E. Hoelderich *Appl. Catal.*, 2015, **165**, 87.
- [94] J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, **154**, 2945.
- [95] J.M.R. Gallo, H.O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Catal.*, 2006, **243**, 57.
- [96] G.V. Mamontov, A.S. Gorbunova, E.V. Vyshegorodtseva, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina, *Catal. Today*, 2018.
- [97] D. Chen, Z. Qu, Y. Lv, X. Lu, X. Gao, *J. Mol. Catal. A*, 2015, **404-405**, 98.
- [98] X.N. Pham, B.M. Nguyen, H.T. Thi, H.V. Doan, *Adv. Powder Tech.*, 2018, **29**, 1827.
- [99] S.P. Ghuge, A.K. Saroha, *J. Environ. Manag.*, 2018, **211**, 83.
- [100] W. Chen, X. Li, Y. Tang, J. Zhou, L. Li, *J. Hazardous Mater.*, 2018, **346**, 226.
- [101] R. Huang, B. Lan, Z. Chen, H. Yan, L. Li, *Chem. Eng. J.*, 2012, **180**, 19.
- [102] X. Li, W. Chen, Y. Tang, L. Li, *Chemosphere*, 2018, **206**, 615.
- [103] W. Chen, X. Li, Z. Pan, S. Ma, L. Li, *Chem. Eng. J.*, 2016, **304**, 594.
- [104] Z. Jeirani, J. Soltan, *Chem. Eng. J.*, 2017, **307**, 756.
- [105] Z. Jeirani, J. Soltan, *J. Water Proc. Eng.*, 2016, **12**, 127.
- [106] J. Bing, X. Wang, B. Lan, G. Liao, L. Li, *Sep. Pur. Technol.*, 2013, **118**, 479.
- [107] W. Li, X. Lu, K. Xu, J. Qu, Z. Qiang, *Water Research*, 2015, **86**, 2.
- [108] S. Li, Y. Tang, W. Chen, Z. Hu, L. Li, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2017, **504**, 238.

- [109] Y. Tang, Z. Pan, L. Li, J. Coll. Interf. Sci., 2017, **508**, 196.
- [110] M. Li, K.N. Hui, K.S. Hui, S.K. Lee, Y. Li, Appl. Catal. B, 2011, **107**, 245.
- [111] M. Sui, J. Liu, L. Sheng, Appl. Catal. B, 2011, **106**, 195.
- [112] H. Zou, S.S. Wu, J. Shen, Chem. Rev., 2008, **108**, 3893.
- [113] L. Wei, N. Hu, Y. Zhang, Materials, 2010, **3**, 4066.
- [114] M.T. Run, S.Z. Wu, D.Y. Zhang, G. Wu, Mater. Chem. Phys., 2007, **105**, 341.
- [115] F. Hoffman, M. Cornelius, J. Morell, Angew. Chem. Int. Edit., 2006, **45**, 3216.
- [116] A.P. Nowak, *Synteza i właściwości warstw poli(3,4-etylenodioksytiefenu) modyfikowanego heksacyjano żelazianami (II/III) wybranych metali przejściowych*, Politechnika Gdańska, Wydział Chemii, Gdańsk 2008.
- [117] X. Feng, G. Yang, Y. Liu, W. Hou, J.J. Zhu, J. Appl. Polymer Sci., 2006, **101**, 2088.
- [118] X. Sun, J. Ren, L. Zhang, L. Chen, H. Li, R. Li, J. Ma, Synthetic Metals, 2010, **160**, 2244.
- [119] L.C. Fonseca, R. Faez, F.F. Camilo, M.A. Bizeto, Microporous Mesoporous Mater., 2012, **159**, 24.
- [120] C.M.S. Izumi, V.R.L. Constantino, M.L.A. Temperini, J. Phys. Chem. B 2005, **109**, 22131.
- [121] Y. An, W. Song, P. Wei, M. Fan, H. Chen, Q. Ju, D. Chen, G. Tian, C. Lv, K. Shu, Renewable Energy, 2006, **99**, 289.
- [122] X. Feng, Z. Yan, N. Chen, Y. Zhang, X. Liu, Y. Ma, X. Yang, W. Hou, New J. Chem. 2013, **37**, 2203.
- [123] M.S. Cho, H.J. Choi, W.S. Ahn, Langmuir, 2004, **20**, 202.
- [124] H.J. Choi, M.S. Cho, W.S. Ahn, Synt. Metals, 2003, **135-136**, 711.
- [125] D.Y. Takamoria, M.A. Bizettoa, M.C. Abreu Fantinib, C.P. Lacerda Rubingerc, R. Faezd, T. Silva Martins, Microporous Mesoporous Mater., 2019, **274**, 212.
- [126] O.A. Anunziata, M.B. Gomez Costa, R.D. Sanchez, J. Coll. Interf. Sci., 2005, **292**, 509.
- [127] N. Wang, Y.H. Wu, K.Q. Cheng, J. Zhang, Mater. Corros., 2014, **65**, 968.
- [128] Q. Cheng, V. Pavlinek, Ch. Li, A. Lengalova, Y. He, P. Saha, Mater. Chem. Phys., 2006, **98**, 504.
- [129] M. Wysocka-Zolopa, I. Zablocka, A. Basa, K. Winkler, Chem. Heterocycl. Compd., 2017, **53**, 78.
- [130] M. Nakayama, J. Yano, K. Nakaoka, K. Ogura, Synt. Metals, 2002, **128**, 57.
- [131] R. Guo, G. Li, W. Zhang, G. Shen, D. Shen, Chem. Phys. Chem., 2005, **6**, 2025.
- [132] S. Spange, Angew. Chem. Int. Ed., 2003 **42**, 4430.
- [133] F.F. Feng, H.J. Choi, W.S. Ahn, Microporous Mesoporous Mater., 2010, **130**, 338.
- [134] F.F. Feng, M.S. Cho, H.J. Choi, S.S. Yoon, W.S. Ahn, J. Ind. Eng. Chem., 2008, **14**, 18.
- [135] Q. Cheng, V. Pavlinek, Ch. Li, A. Lengalova, Y. He, P. Saha, Microporous Mesoporous Mater., 2006, **93**, 263.
- [136] Q. Cheng, V. Pavlinek, Ch. Li, A. Lengalova, T. Belza, P. Saha, Microporous Mesoporous Mater., 2006, **94**, 193.
- [137] K.P. Lee, A.M. Showkat, A.I. Gopalan, S.H. Kim, S.H. Choi, Macromolecules, 2005, **38**, 364.
- [138] R. Janus, A. Wach, P. Kustrowski, B. Dudek, M. Drozdek, A.M. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, P. Cool, Langmuir, 2013, **29**, 3045.
- [139] R.J. Kalbasi, N. Mosaddegh, Catal. Commun., 2011, **12**, 1231.
- [140] J. He, Y. Shen, D.G. Evans, X. Duan, Composites A, 2006, **37**, 379.
- [141] N. Wang, M. Li, J. Zhang, Mater. Lett., 2005, **59**, 2685.
- [142] N. Wang, Y. Shao, Z. Shi, J. Zhang, H. Li, Mater. Sci. Eng. A, 2008, **497**, 363.
- [143] F.A. Zhang, D.K. Lee, T.J. Pinnavaia, Polym. Chem., 2010, **1**, 107.
- [144] M. Oszust, M. Barczak, A. Dąbrowski, *Mezoporowate materiały krzemionkowe – charakterystyka i zastosowanie*, Zakład Adsorpcji, Lublin 2013.
- [145] S. Kim, J. Ida, V.V. Guliants, J.Y.S. Lin, Tailoring J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 6287.
- [146] C. Ji, L. Zhang, L. Li, F. Li, F. Xiao, N. Zhao, W. Wei, Y. Chen, F. Wu, Ind. Eng. Chem. Res., 2016, **55**, 7853.



- [147] M. Ziolek, I. Nowak, H. Poltorak, A. Lewandowska, I. Sobczak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, **125**, 691.
- [148] C. Cara, E. Rombi, V. Mameli, A. Ardu, M.S. Angotzi, D. Niznansky, A. Musinu, C. Cannas, *J. Phys. Chem. C* 2018, **122**, 12231.
- [149] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazardous Mater.*, 2009, **163**, 213.
- [150] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **109**, 513.
- [151] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science*, 1997, **276**, 923.
- [152] M. Algarra, M.V. Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J. Jimenez-Jimenez, *Chemosphere*, 2005, **59**, 779.
- [153] M. Dinari, R. Soltani, G. Mohammadnezhad, *J. Chem. Eng.*, 2017, **62**, 2316.
- [154] D. Dutta, S. Kumar Roy, A.K. Talukdar, *J. Env. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 4707.
- [155] A.K. Basumatary, R.V. Kumar, A.K. Ghoshal, G. Pugazhenthii, *Chemosphere*, 2016, **153**, 436.
- [156] M. Anbia, K. Kargosha, S. Khoshbooei, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2015, **93**, 779.
- [157] S.O. Akpotu, B. Moodley, *J. Mol. Liq.*, 2018, **261**, 540.
- [158] F. Nezampour, M. Ghiaci, K. Masoomi, *J. Chem. Eng.*, 2018, **63**, 1977.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 września 2018