

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

核-殼結構之無機吸附材料製備方法研究

**Preparation of core-shell structured inorganic nanoparticles and
their applications for adsorption of lanthanide ions**

計畫編號：1022001INER003

受委託機關(構)：國立成功大學

計畫主持人：葉晨聖

聯絡電話：06-2757575#65321#13

E-mail address：csyeh@mail.ncku.edu.tw

核研所聯絡人員：鍾人傑

報告日期：102 年 12 月 05 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、材料的合成.....	5
(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}@m\text{-SiO}_2$ 的製備.....	5
(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$ 的製備.....	8
二、吸附測試.....	9
參、主要發現與結論.....	10
一、材料的鑑定.....	10
(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}@m\text{-SiO}_2$	10
(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$	15
二、吸附測試結果.....	16
(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}@m\text{-SiO}_2$	16
(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$	18
三、結論.....	21
肆、材料合成之藥品訊息.....	22
伍、參考文獻.....	24

中文摘要

本實驗選用具備多功能的奈米粒子作為吸附鑷系、銅系元素的奈米載體，本奈米粒子使用四氧化三鐵奈米粒子當作具備磁性質的核，在其表面覆蓋一層金殼層，使其具備特有的光學性質，最後利用溶膠法在其表層包覆上中孔洞氧化矽殼層，利用其孔洞吸附待檢測溶液中的鑷系、銅系元素，將鑷系、銅系元素吸附於孔洞後可達到淨化水質的目的，隨後再藉由奈米粒子本身的磁性質將其從溶液中回收。為了將吸附、檢測更快速以達到材料最大的效用，開發出一個標準的吸附檢測的平台，利用這個標準流程的平台，將可將數據整併以加快往後在檢測上的速度與便利性。藉由奈米粒子吸附劑的開發搭配標準化的平台，以期在環境科學中吸附高污染性鑷系、銅系元素的領域能有長足的進步與革新。

關鍵字：四氧化三鐵奈米粒子、介孔型二氧化矽殼層、吸附劑。

Abstract

In this project, multifunctional nanoparticles will be used as an adsorption agent for lanthanide and actinide adsorption. This multifunctional nanoparticles has iron oxide core and gold shell which can show unique magnetic and optical properties, respectively. The surface coverage of this core-shell nanoparticles will be done by mesoporous silica via sol-gel method.

The mesoporous present in the silica shell can adsorb lanthanide and actinide ions present in the water. The magnetic nature of our nanoparticles will be used to recycle the materials by simple introduction of magnet.

By synthesizing this kind of nanoparticles we are able to develop and achieve maximum efficiency of materials by adsorption platform. Using this platform, it will be possible to enhance the speed and convenience for subsequent detection. By combining the nanoparticle adsorbent with the standardized platform, we can improve the existing technology of removing highly polluting rare earth elements in the field of environmental science.

Keywords: iron oxide nanoparticles, mesoporous-silica shell, adsorbents.

壹、計畫緣起與目的

在環境科學中有一個熱門的課題有待科學的進步來研究它；原料使用鑷系、鈾系元素相關的工業與研究室，不可避免的會產生高污染性的污水，其中鑷系、鈾系元素具有高放射性與高毒性，對當今環境與人體健康的影響日漸顯著，有鑑於此，發展一種有效的技術來分離污水中的鑷系、鈾系元素，甚至加以檢測其在污水中的含量，是本計畫最主要的目標，可利用此技術將污水淨化，減少鑷系、鈾系元素對環境的污染，間接也保障了生物體的安全。

吸附離子的相關研究中，早在 2001 年就有相關研究學者利用中孔洞氧化矽材料結合磁鐵當作多組成的吸附劑，並用其對於 Co^{2+} 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 等離子進行吸附測試，也顯示出這樣的組成比單純中孔洞氧化矽材料或是磁性材料有更優異的吸附結果，吸附的酸鹼度範圍與離子濃度上限也比單組成材料寬廣，且具備磁性質的組成亦可對一些順磁性的天然物粒子進行吸附¹。

在 2003 年的研究學者將原鐵粒子燒結在沸石材料上，並鑑定沸石的結構依然完整，並發現這樣的組成增強了沸石材料的陽離子交換能力，且具備磁性質的沸石粒子藉由磁鐵的操作在使用上更為快速方便²。2004 年的研究團隊利用氧化鐵奈米粒子的孔洞與磁性質將此類材料做了一個應用，該團隊將 Pu(V)O^{2+} 氧化物吸附在材料上並利用不同的酸鹼值環境使其還原並將它脫附，利用這要的檢測模

式可以找出在不同的酸鹼值環境下 Pu 氧化態的分佈情況與動力學的計算³。

在 2009 年的研究團隊中，使用棒石去吸附鐳系元素 Eu(III)，去探討酸鹼值、離子強度、溫度等對鐳系元素吸附於材料上的影響，也闡明了在環境科學領域中對於鐳系、錒系元素的吸附技術的研究越來越受到重視⁴。

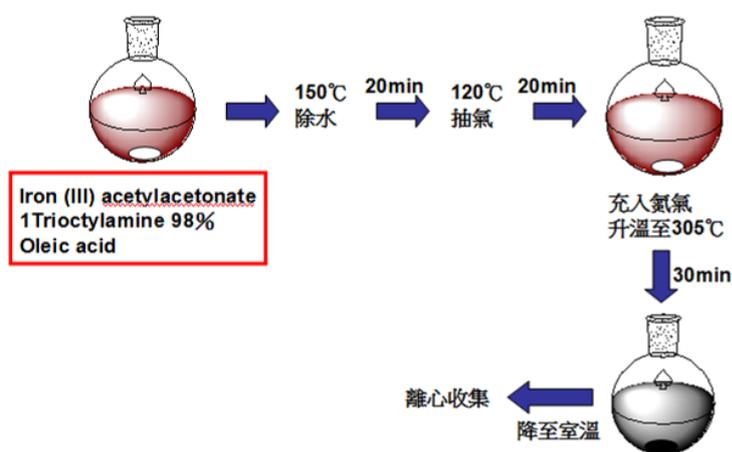
貳、研究方法與過程

一、材料的合成

在這份研究中，我們共合成出兩種吸附材料，分別為 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$ ，以下會說明這兩種材料的製備方法。(Fe_3O_4 NPs (IONP) = 氧化鐵奈米粒子； $m\text{-SiO}_2$ = 介孔型二氧化矽)

(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 的製備

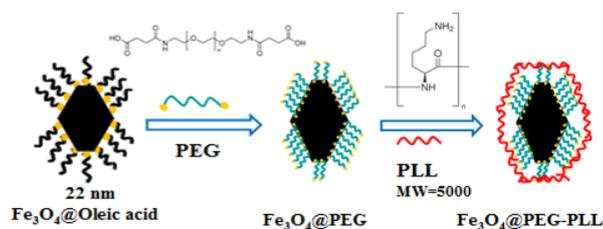
首先合成具備磁性質的四氧化三鐵奈米粒子，以鐵的前驅物與氧化劑油酸(0.57 mL)混合，最後加入溶劑三辛氨 20 mL，並置入加熱迴流裝置，加熱到 150°C 並除水 30 分鐘，隨後再接上抽氣幫浦在 120°C 下除去反應瓶中的水氣，接著加熱到 305°C 持溫 30 分鐘，最後再降至室溫，離心收集產物並回溶於甲苯中(圖一)。



(圖一)合成超順磁性氧化鐵奈米粒子流程圖。

為了將四氧化三鐵奈米粒子從油相中轉移至水相，需要將原本

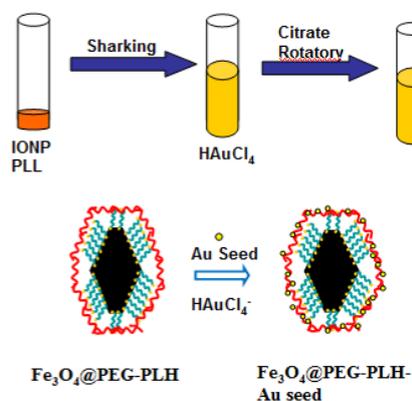
修飾在氧化鐵奈米粒子外層的油酸置換成親水性的官能基，在此我們選用兩端修飾有羧基(-COOH)的聚乙二醇(PEG)當作取代分子。首先取油相中的氧化鐵，磁分離除去上清(甲苯)，回溶至 0.1 mL 氯仿中。另一方面準備 0.1 mg 聚乙二醇加入 0.5 M 氧化鈉水溶液 0.5 ml 中，再將其加入超純水的反應瓶中，在超音波震盪槽的環境中，慢慢加入氧化鐵奈米粒子，反應一天後，離心收集，回溶於水中(圖二)。接著在氧化鐵奈米粒子外層再修飾上一層聚離胺酸(PLL)(圖二)，利用物理吸附的方式，加入 1.5 mM PLL 1.5 mL 於濃度 100 ppm 氧化鐵中。將此水溶液至入離心管後，並將離心管至於震盪器上震盪一天。



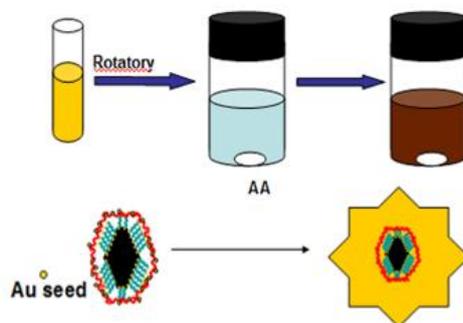
(圖二)分子取代技術與表面修飾上聚離胺酸的合成策略。

在下一階段的合成步驟，我們採用兩階段的合成方法，第一階段我們希望藉由聚離胺酸捕捉金的晶種，第二階段我們將使用晶種成長法在奈米粒子表面形成金殼層。第一階段方法是將上述的奈米粒子溶液移至的離心管中，再加入 pH = 10.9 的 H₂AuCl₄ 水溶液

8mL，最後再加入 0.038 mM 檸檬酸鈉水溶液 0.1 mL，將離心管置於摩天輪轉盤上轉動一天(圖三)。在第二階段我們將離心管中的溶液倒入反應瓶中並加入磁攪拌子均勻攪拌，再緩慢加入 0.1 M 抗壞血酸(AA) 0.3 mL 當作還原劑，此時溶液也從淡黃色(低濃度氧化鐵的顏色)轉變成紅藍色(金殼層的生成)，最後用水離心清洗兩次，再用磁分離清洗兩次並收集產物(圖四)。

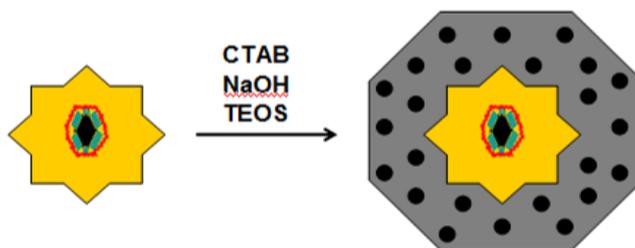


(圖三)第一階段產生大量晶種給予 PLL 捕捉的合成流程圖。



(圖四)第二階段晶種成長法形成金殼層的合成流程圖。

在最後的合成階段，我們欲將材料表面再覆蓋一層中孔洞氧化矽殼層，使用的方法是溶膠法，將金濃度 800 ppm 的材料與 0.1 M 十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)水溶液 8 mL 均勻混合後，加入 1 M 氫氧化鈉水溶液 100 ul 調整材料溶液的酸鹼度，最後再加入正矽酸乙酯(TEOS)15 ul 進行反應，可在奈米粒子表面覆蓋一層中孔洞矽氧殼(圖五)，而這項材料也被用於後面的鑑定與吸附測試。



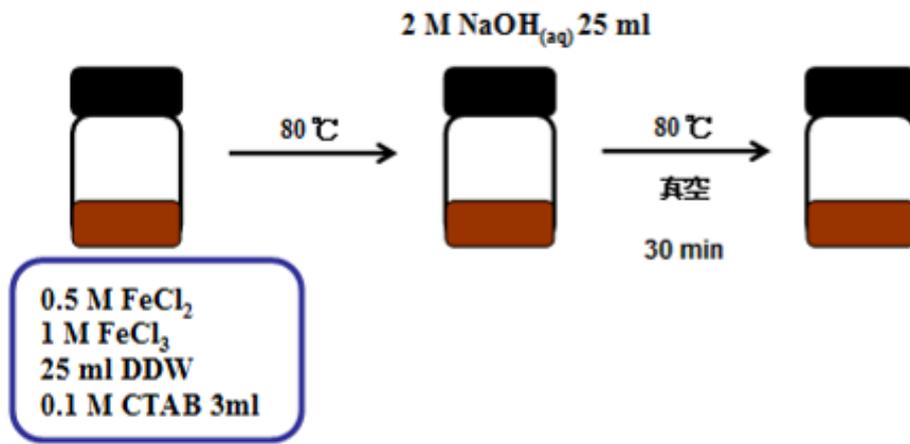
(圖五)奈米粒子表面覆蓋一層中孔洞矽氧殼的反應過程

(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$ 的製備

由於氧化鐵@金@介孔矽氧殼層具被吸收紅外光脫附的功能，但在產品設計上，是不需要做到脫附的，反而是製程簡單、成本低廉與無有機物的殘留等特性較有可能被量產與應用，有鑒於此，我們也藉由簡單的化學共沉澱法製備氧化鐵並直接覆蓋上介孔型矽氧殼層，提供一個簡單、低成本及有效的吸附材料合成方法。

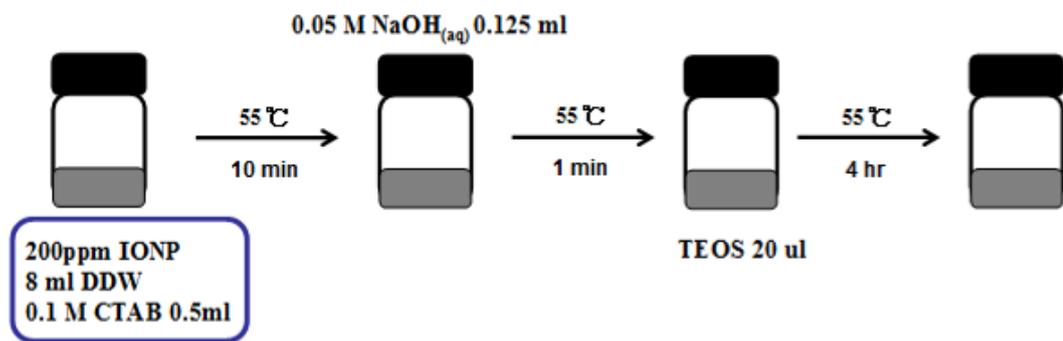
標準的反應方法如下，首先將二價鐵鹽與三價鐵鹽以 1: 2 的莫爾比混合，並加入 25 mL 超純水與 0.1 M CTAB 水溶液 3 mL，在 80 度水浴中迅速加入 2M 氫氧化鈉水溶液 25 mL，並用抽氣幫浦抽氣反

應 30 分鐘後，收集與清洗(圖六)。



(圖六) 化學共沉澱法製備氧化鐵的流程。

下一步，我們要將氧化鐵外覆蓋上中孔洞二氧化矽殼層，因此我們將鐵濃度 200ppm 之氧化鐵溶於 8.5 mL 的超純水中並含有 0.1 M 的 CTAB，在 55 度水浴中攪拌 10 分鐘後加入 0.05 M 氫氧化鈉 0.125 mL 反應 1 分鐘，加入 TEOS 20 uL 反應 4 小時後收集與清洗。(圖七)



(圖七) 介孔洞矽氧殼層的合成流程。

二、吸附測試

在吸附測試方面，我們選用 Eu^{3+} 與 Co^{2+} 作為重金屬陽離子的模型，分別配製 100ppm 之該離子溶液，並將不同含量的吸附材料抽乾後混合反應 18 小時，收集溶液上清液，並藉由 ICP-AES 的定量分析反推材料的吸附效率。此外我們也測試不同吸附時間的吸附效率與吸附後穩定性的測試。

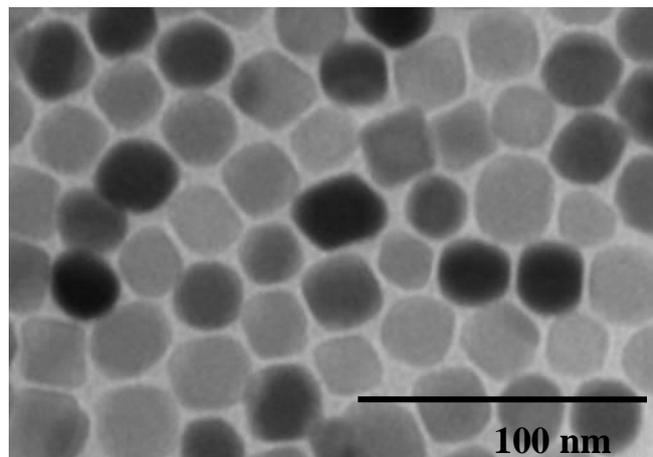
參、主要發現與結論

在這個部份我們分別對兩種材料進行相關的鑑定與吸附實驗的測試。

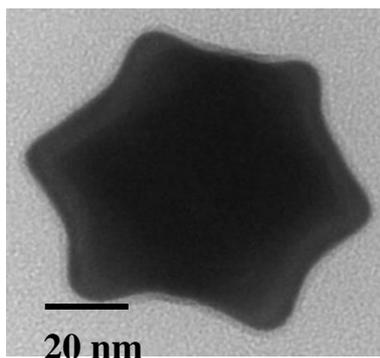
一、材料的鑑定

(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$

由穿透式電子顯微鏡影像可看出 22 nm 的八面體氧化鐵奈米粒子被合成出來(圖八)，另一方面當附蓋上金殼層後，二十四面體結構的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米粒子在影像上出現六角星狀的結果，尺寸約為 100 nm(圖九)。

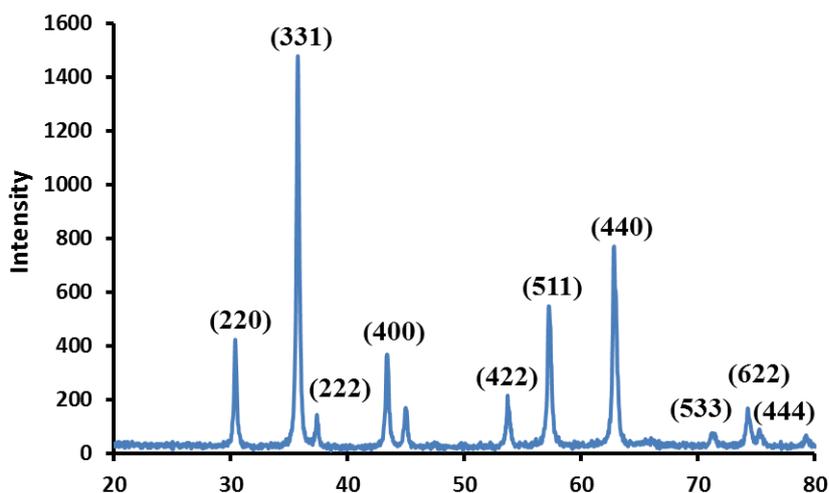


(圖八) 氧化鐵奈米粒子的電子顯微鏡影像。

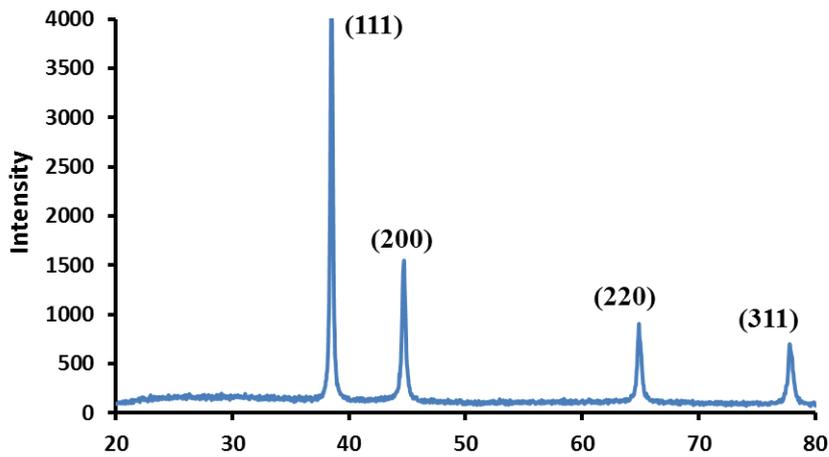


(圖九) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 奈米粒子的電子顯微鏡影像。

本實驗所合成出之磁性氧化鐵奈米粒子及其包覆上金殼層之核殼結構可藉由 XRD 分析後之圖譜，得知奈米粒子之結構與組成。圖十及圖十一分別為磁性氧化鐵奈米粒子及其包覆上金殼層核殼結構之 XRD 圖譜，如圖十所示，合成出之磁性氧化鐵奈米粒子其化學組成為 Fe_3O_4 ，此外，圖十一可得四支強的 Au 訊號，由此可知確實有金殼層包覆於奈米氧化鐵外部。

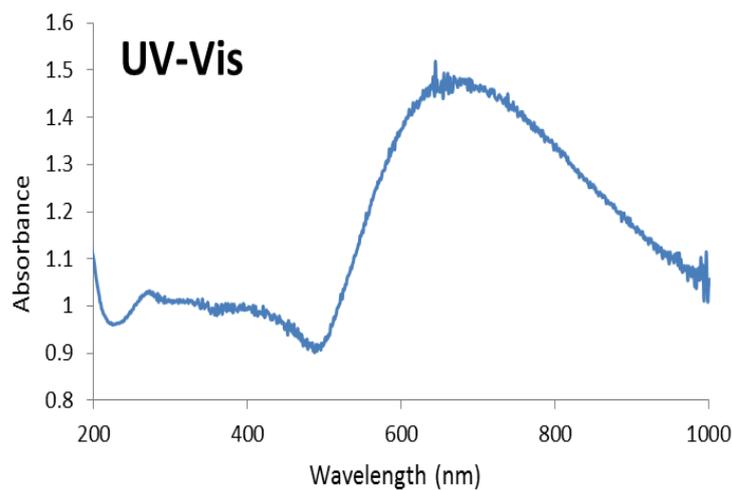


(圖十) 氧化鐵的粉末繞射分析結果



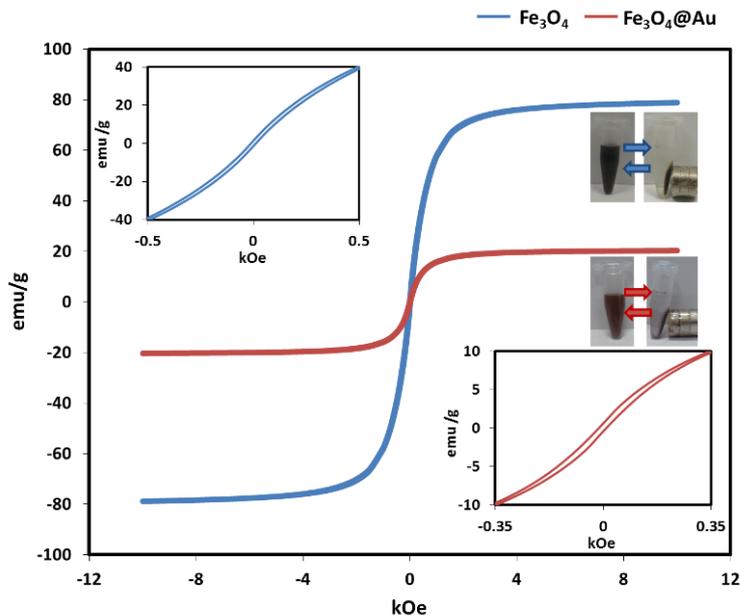
(圖十一) Fe₃O₄@Au 奈米粒子之粉末繞射分析結果

有趣的是在附蓋上金殼層後，有一個從 600 nm 延伸至近紅外光區的表面電漿共振吸收被找到，經由紫外光可見光光譜儀的量測(圖十二)，這部分的光學特性是由於金表面電子的運動所貢獻，當照射表面電漿共振吸收位置的光源(近紅外光)時，金殼層藉由吸收輻射的能量轉換成熱能擴散至週遭環境中，藉由產射的熱能，可提供一個能量來源讓吸附於孔洞中的重金屬離子離去，即脫附的功能，便可藉由此方法進行熱脫附的工作。



(圖十二) Fe₃O₄@Au 奈米粒子出現近紅外光的吸收峰。

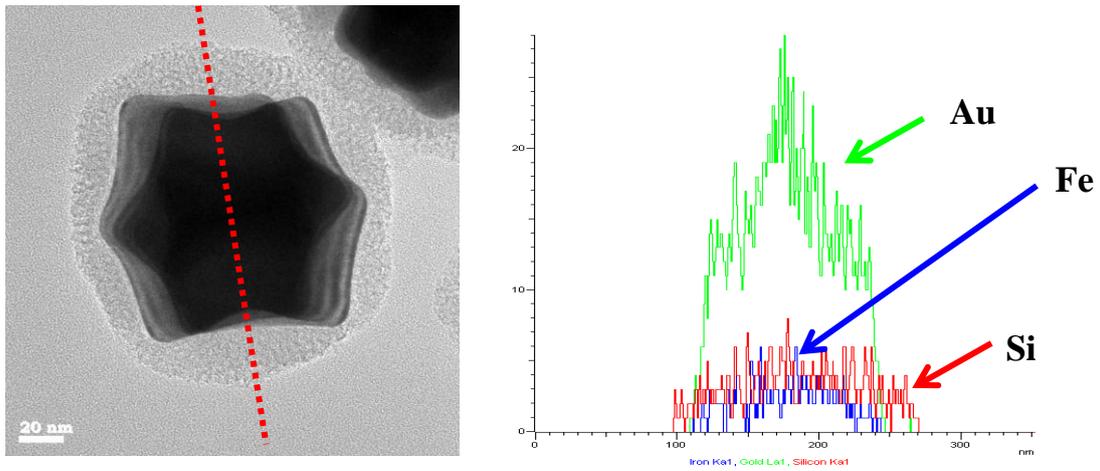
Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 之磁滯曲線如圖十三所示，可看出不論四氧化三鐵磁性奈米粒子是否包覆上金殼層，皆有封閉可逆的磁滯曲線， Fe_3O_4 之飽和磁化率約為 79 emu/g， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 之飽和磁化率約為 20 emu/g。圖十三中之小圖可看出， Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 在外加磁場為零時，磁化量皆不為零，具有微量之殘磁量及矯頑磁力，屬於鐵磁性奈米粒子。另外由磁滯曲線下方照片可看出， Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 皆可被外加磁鐵吸引。



(圖十三)材料的磁性質量測經由 SQUID

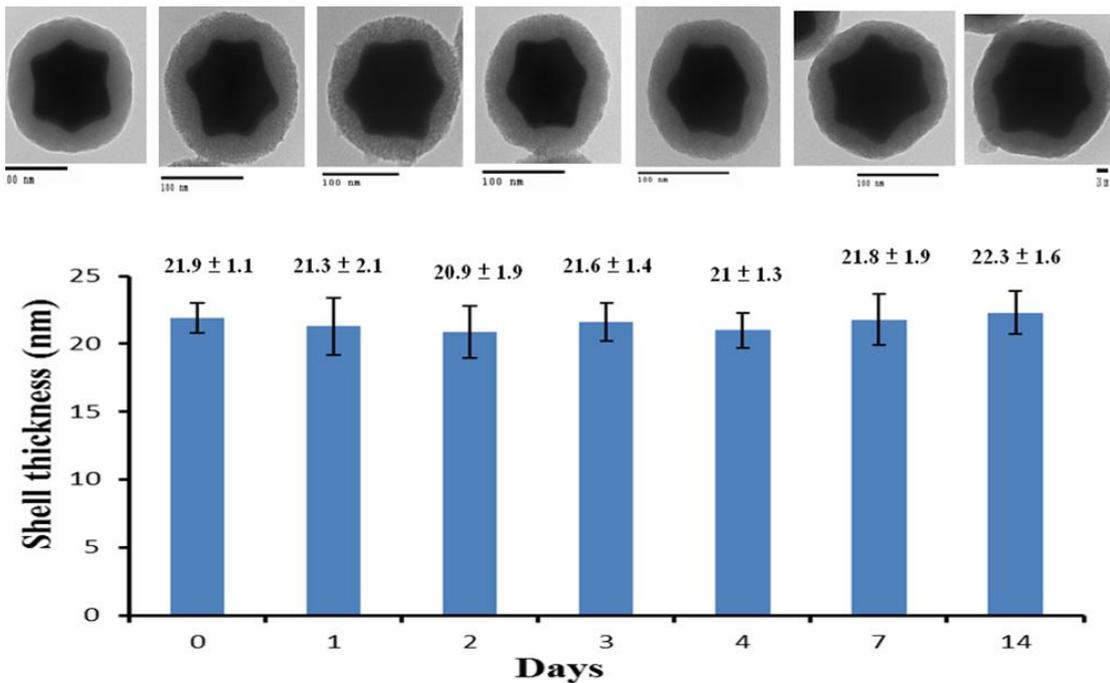
另外，為了證實氧化鐵確實依序被金與二氧化矽所覆蓋，我們對材料進行三種元素(鐵、金與矽)的元素分析(圖十四)。由對單顆粒子的分析結果，可以看出鐵的訊號主要集中在粒子中心(因為以氧化鐵為核)，接下來是金殼層貢獻強的訊號在中間層(因為有接近 40 nm 厚度的金殼層於中間層)，最外層則主要是矽的訊

號。



(圖十四) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 的元素分析結果。

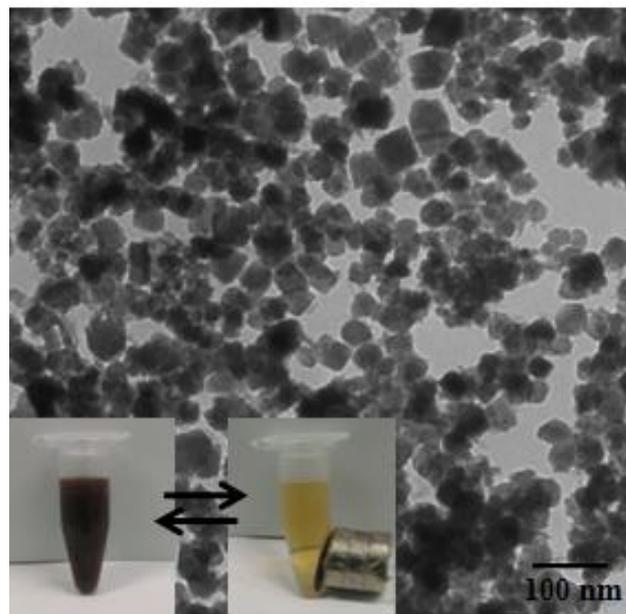
最後我們對 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 奈米粒子進行穩定性的測試，我們將材料儲存在 20% 酒精水溶液中，在室溫下隨著不同時間的觀察，在電子顯微鏡下並沒有觀測到 22 奈米的矽氧殼層出現崩壞的情況，故可驗證本材料在水中是穩定的可以進行後續的吸附實驗(圖十五)。



(圖十五) 長時間的觀察材料矽氧殼的變化與電子顯微鏡影像。

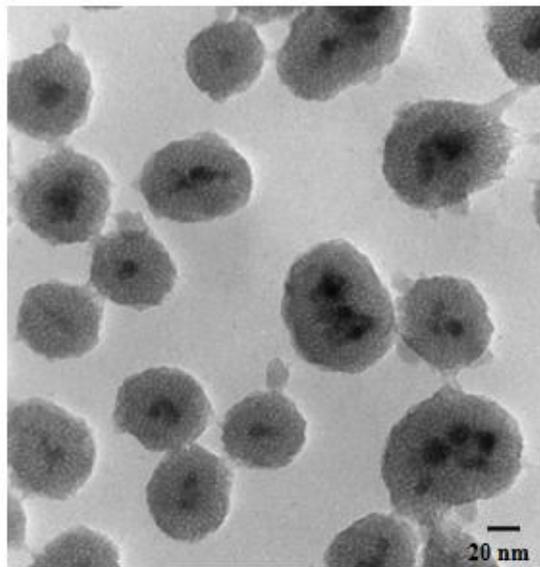
(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{m-SiO}_2$

下圖顯示出利用化學共沉澱法合成的氧化鐵之電子顯微鏡影像，此外均勻分散的氧化鐵溶亦可藉由外加磁場的吸引被磁吸到離心管管壁，證實了這項材料有機會應用在往後的分離工作上(圖十六)。



(圖十六) 電子顯微鏡關於共沉澱法所合成之氧化鐵奈米粒子。

另一方面我們也針對覆蓋上介孔型二氧化矽殼層的氧化鐵奈米粒子進行電子顯微鏡的影像分析，可以看到二氧化矽殼層在這邊將隨機的捕捉數顆氧化鐵於材料中心位置(圖十七)，整體尺寸約為 100 nm，藉由這樣的組裝物被合成出來，我們利用它進行後續的吸附實驗測試。



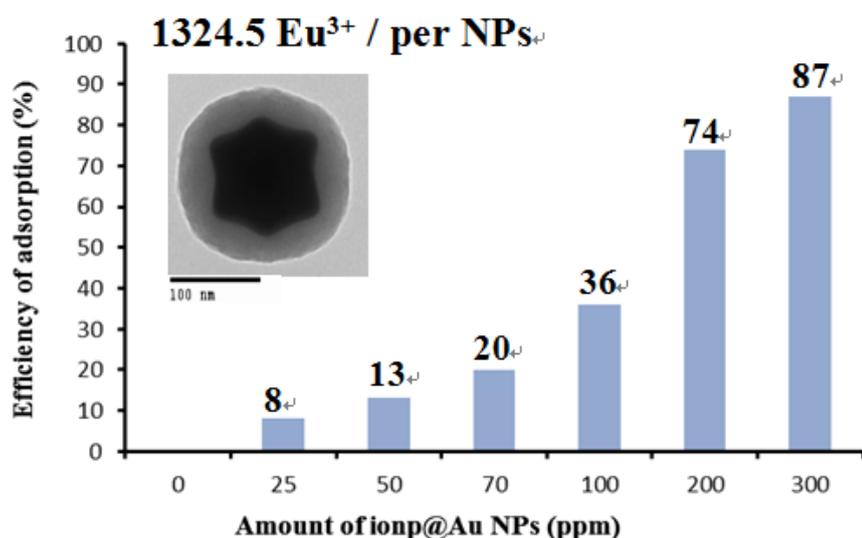
(圖十七) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$ 奈米粒子之電子顯微鏡影像。

二、材料的吸附測試

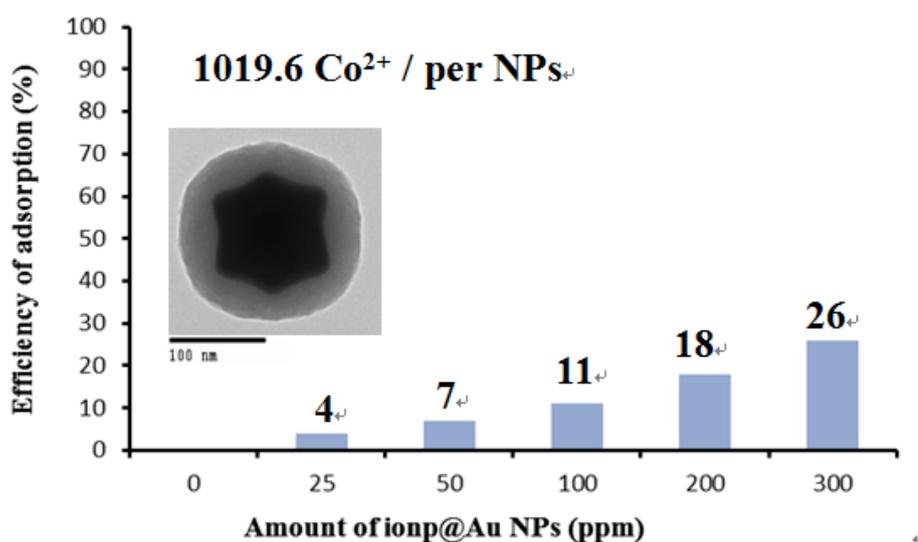
(一) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$

為了避免因秤重所造成的實驗誤差(因為我們以少量樣品進行測試，接近電子天秤最低極限)，我們將配製好不同濃度的材料(以 ICP-AES 定量)，離心去除上清液(10000 rpm, 15 min)，在封口處蓋上封口膜並刺穿一小孔(排除材料流失)，置入真空箱中抽乾，接著對材料粉末加入固定濃度的重金屬水溶液進行實驗，我們所測試的結果顯示，當金濃度為 300 ppm 的材料 1 mL 被抽乾後加入含有 100ppm 的 Eu^{3+} 水溶液反應 18 小時後，約有 87% 的陽離子被材料所吸附，若將材料濃度減少到 200、100、70、50、25 與 0 ppm 後，其 Eu^{3+} 的吸附率各別為 74、36、20、13、8 與 0 %，呈現了良好的線性關係(圖十八)，可以藉由吸附材料的增量提高吸附的百分比，經過我們的計算本材料 1 g 約可吸附

290 mg Eu^{3+} 離子。另一方面，若將 Eu^{3+} 改成 Co^{2+} 並進行相同的反應時，材料濃度為 300、200、100、50、25 與 0 ppm 個別的吸附效率為 26、18、11、7、4 與 0 % (圖十九)，經過我們的計算本材料 1 g 約可吸附 86 mg Co^{2+} 離子，吸附量的減少是由於陽離子價數的減少進而減低與二氧化矽的作用力所導致。



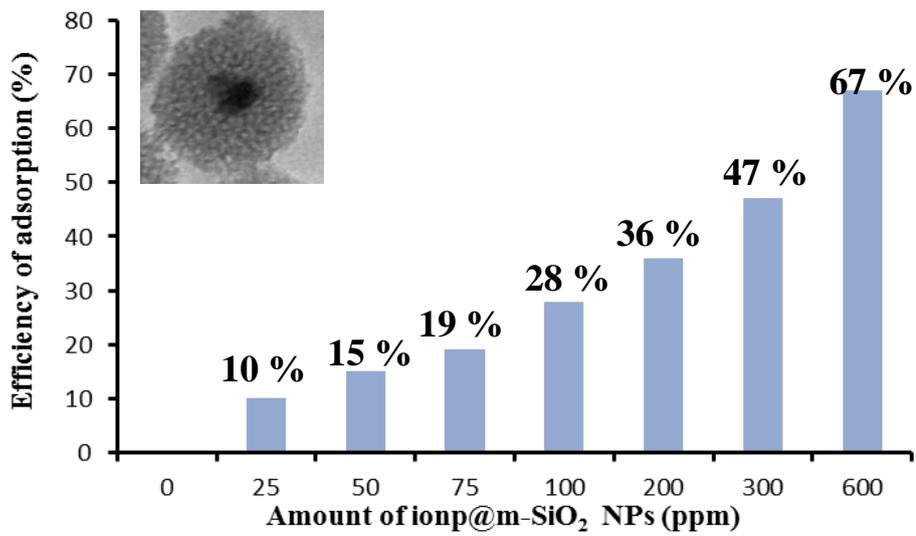
(圖十八) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 吸附 Eu^{3+} 的結果圖。



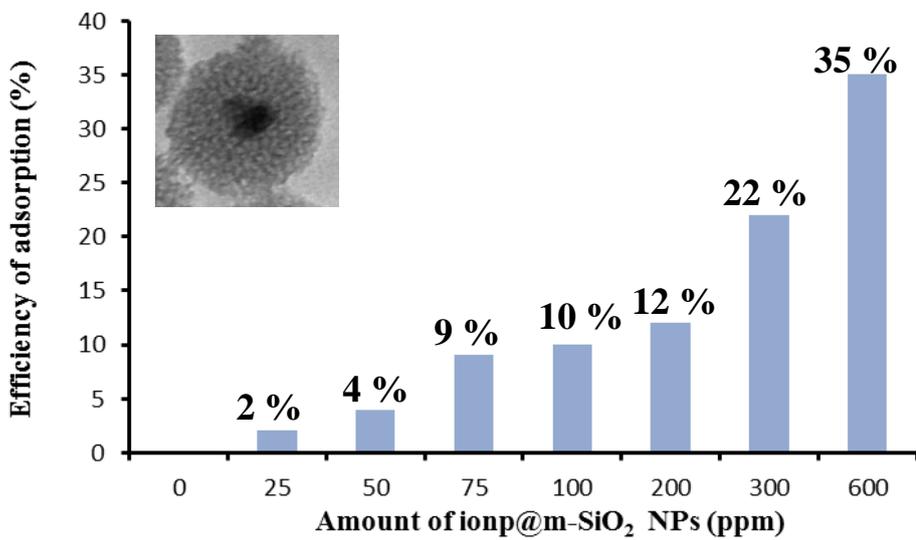
(圖十九) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@m\text{-SiO}_2$ 吸附 Co^{2+} 的結果圖。

(二) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$

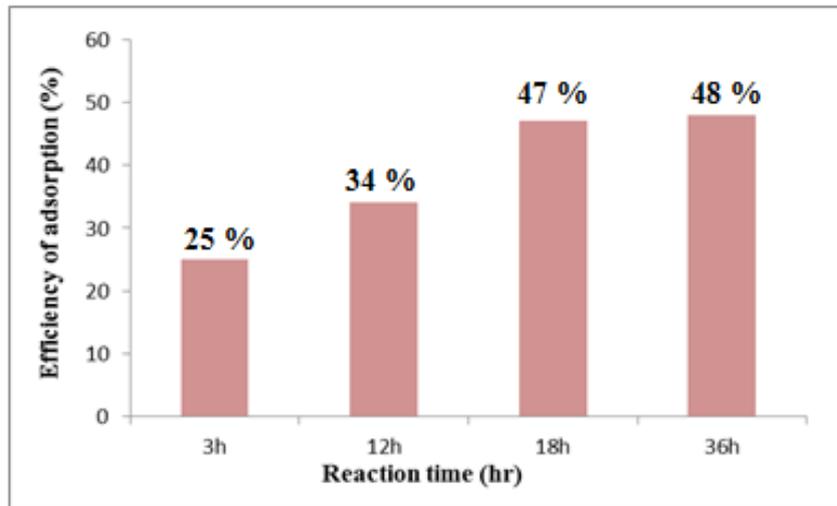
與前述一樣的方法進行吸附劑前處理，我們將配製好不同濃度的材料，離心去除上清液，並置入真空箱中抽乾，接著加入固定濃度的重金屬水溶液進行實驗，我們所測試的結果顯示，當鐵濃度為 600 ppm 的材料 1 mL 被抽乾後加入含有 100ppm 的 Eu^{3+} 水溶液反應 18 小時後，約有 67% 的陽離子被材料所吸附，若將材料濃度減少到 300、200、100、75、50、25 與 0 ppm 後，其 Eu^{3+} 的吸附率各別為 47、36、28、19、15、10 與 0 %，呈現了良好的線性關係(圖二十)，可以藉由吸附材料的增量提高吸附的百分比，經過我們的計算本材料 1 g 約可吸附 157 mg Eu^{3+} 離子。另一方面，若將 Eu^{3+} 改成 Co^{2+} 並進行相同的反應時，材料濃度為 600、300、200、100、75、50、25 與 0 ppm 個別的吸附效率為 35、22、12、10、9、4、2 與 0 %(圖二十一)，經過我們的計算本材料 1 g 約可吸附 73 mg Co^{2+} 離子，吸附量的減少是由於陽離子價數的減少進而減低與二氧化矽的作用力所導致，因此證實本材料具備良好的吸附能力對於重金屬陽離子。此外我們想了解反應時間是否能再改善，所以我們將鐵濃度 300 ppm 的材料抽乾後加入 100 ppm 的 Eu^{3+} 水溶液，分別反應 3、12、18 與 36 小時，一樣去收集溶液定量材料的吸附效率，我們可以從圖二十二中看出當反應 18 小時後，吸附效率已達到極限，隨著反應時間拉長，並不能看到名顯的效率提升，也因此我們設定本材料在 18 小時的吸附反應是最佳的選擇。



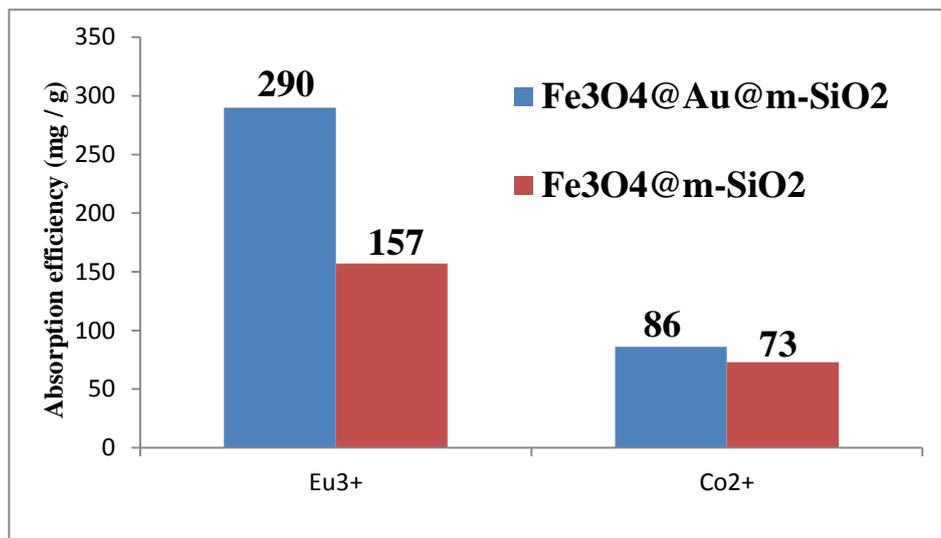
(圖二十) Fe₃O₄@m-SiO₂ 吸附 Eu³⁺ 的效率分佈圖。



(圖二十一) Fe₃O₄@m-SiO₂ 吸附 Co²⁺ 的效率分佈圖。



(圖二十二)不同吸附時間之吸附效率比較圖。



(圖二十三)兩種材料對重金屬陽離子的吸附效率比較。

三、結論

由我們的實驗結果顯示，兩種材料都具備良好的吸附特性，若需要脫附的功能，可選擇 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}@m\text{-SiO}_2$ 作為吸附材料，反之若需要簡單、便宜有效的材料，則可以選用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{-SiO}_2$ ，此外，雖然我們的吸附效果被非達到百分之百，但我們的吸附效果與材料濃度呈現線性關係，因此可藉由相關的數據，作為材料濃度選用的依據與預估其吸附成效。另一方面我們也進行不同吸附時間的測定，發現隨著吸附時間的增加，吸附的效果也會增加，到達 18 小時與 36 小時之吸附效果相近，推斷應達飽和，因此我們選擇 18 小時為最佳條件。綜合以上結論我們預期本材料具有有效的吸附特性，且其製程簡單、成本低廉且無有機物的殘留，可作為放射性元素之吸附與隨後固化的材料首選。

肆、材料合成之藥品訊息

藥品名稱	化學式	廠牌	純度
3-aminopropyl-ethoxysila (APTES)	$C_8H_{23}NO_3Si$	ACROS	99 %
L-Ascorbic acid	$C_6H_8O_6$	SIGMA- ALDRICH	99.7 -100.5%
Iron(III) acetylacetonate	$Fe(C_5H_7O_2)_3$	ALDRICH	$\geq 99.9\%$
Trioctylamine	$[CH_3(CH_2)_7]_3N$	SIGMA	98 %
Oleic acid	$CH_3(CH_2)_7CH=CH$ $(CH_2)_7COOH$	ALDRICH	90 %
Sodium hydroxide	NaOH	FULLIN	99 %
α,ω -Bis{2-[(3-carboxy-1-oxopropyl)amino]ethyl}polyethylene glycol	$HOOCCH_2CH_2CO$ $NH(CH_2CH_2O)_nCH_2C$ $H_2NHCOCCH_2CH_2CO$ OH	ALDRICH	N/A
Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	Alfa Aesar	99.99 %
Poy-L-lysine hydrobromide (PLL)	L-Lys-(L-Lys) _n -L -Lys·xHBr	SIGMA	N/A
Trisodium citrate dihydrate	$HOC(COONa)(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$	SHOWA	99 %
Hexadecyltrimethylammonium	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)$	Fluka	$\geq 96\%$

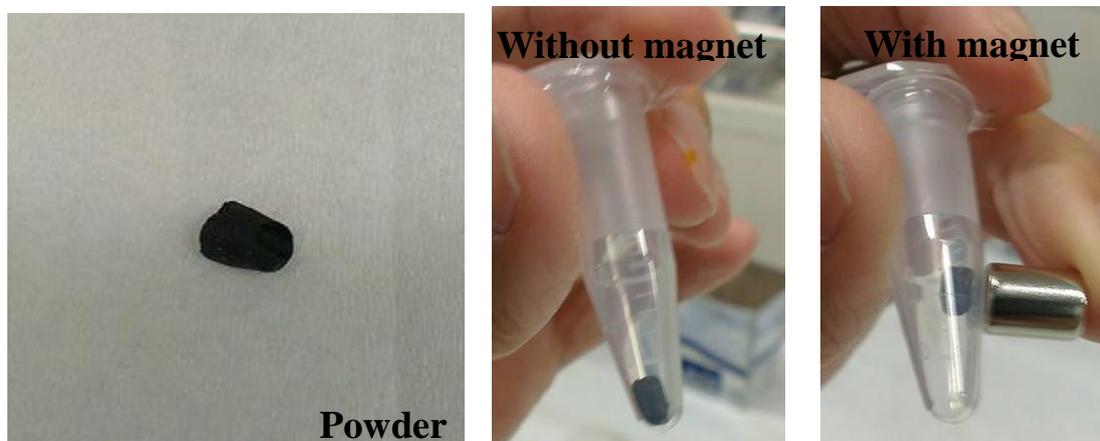
bromide	(CH ₃) ₃		
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	ACROS	98 %
N-Gamma-Maleimidobutyryloxy Succinimide(GMBS)	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₆	Fluka	≥ 98 %
Double-distilled water	H ₂ O	Milli-Q	N/A
Iron(II) chloride	FeCl ₂	ALDRICH	98 %
Iron(III) chloride	FeCl ₃	ALDRICH	97 %
Chloroform	CHCl ₃	MERCK	≥ 99.8 %

補充:

吸附材料製備成本預估如下: (不含儀器購置費、水電費)

Fe₃O₄@Au@SiO₂ : 約 50,000,000 元/kg

Fe₃O₄@SiO₂ : 約 25,000 元/kg



(圖二十四) Fe₃O₄@SiO₂ 的巨觀影像語磁吸現象。

伍、參考文獻

1. A. D. Ebner, J. A. Ritter, and J. D. Navratil, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1615-1623.
2. A. B. Bourlinos, R. Zboril, D. Petridis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *58*, 155–162.
3. B. Powell, R. Fjeld, D. Kaplan, J. Coates, and S. Serkiz, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6016-6024.
4. Q. H. Fan, X. L. Tan, J. X. Li, X. K. Wang, W. S. Wu, and G. Montavon, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 5776–5782.