Dr Jadwiga Skubiszewska-Zięba

AUTOREFERAT

Opis zagadnień zawartych w monotematycznym cyklu publikacji będących podstawą do przewodu habilitacyjnego

Zakład Metod Chromatograficznych
Wydział Chemii UMCS

Lublin

Spis treści

Str.

- **Posiadane dyplomy……4**
- **Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu ……..4**
- **Spis monotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie ……..5 naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego**
- **Opis osiągnięcia naukowego……..8**
- **Wstęp……8**

1. Modyfikacja adsorbentów w warunkach hydrotermalnych poprzez zastosowanie metody klasycznej (HTT) mikrofalowej (MWT) i mechanicznej (MChT)…….12

1.1. Klasyczne procesy HTT **……12**

1.1.a Transport masy krzemionki

1.1.b Przegrzana para wodna jako nośnik ciepła w procesie suszenia rozpyłowego

1.1.c Modyfikacja właściwości strukturalnych i powierzchniowych adsorbentów węglowo-mineralnych

1.2 Procesy z udziałem mikrofal (MWT)**……...24**

1.2.a Modyfikacja porowatych żeli krzemionkowych w fazie gazowej i ciekłej

1.2.b Modyfikacja MWT adsorbentów węglowo-mineralnych

1.3 Procesy mechanochemiczne (MChT) **……..30**

1.3.a Wpływ środowiska reakcji i stopnia rozdrobnienia materiału wyjściowego na parametry strukturalne krzemionek modyfikowanych mechanochemicznie

2. Preparatyka prekursorów katalizatorów w warunkach hydrotermalnych poprzez zastosowanie metody klasycznej (HTT), mikrofalowej (MWT) i mechanochemicznej (MChT) …….32

2.1 Wpływ obróbki wstępnej prekursora wanadowego i rodzaju dostarczonej do układu energii na tworzenie różnych faz fosforanów wanadu (VPO) w warunkach solwotermalnych. **……32**

2.2 Powierzchnia węgla jako czynnik redukujący w tworzeniu fazy VPO **……..34**

2.2.a Zastosowanie adsorbentów węglowo-mineralnych jako nośników katalizatorów VPO

2.2.b Zastosowanie węgli aktywnych jako nośników katalizatorów VPO

2.3 Wpływ obróbki mechanicznej i rodzaju środowiska reakcji na właściwości powierzchniowe fosforanów wanadu domieszkowanych Bi, Zr i Mo **……39**

2.4 Zastosowanie metody mechanochemicznej (MChT) w preparatyce prekursorów katalizatorów wanadowo-molibdenowych (V-Mo-O) **……40**

2.5 Preparatyka katalizatorów amono-fosforo-molibdenowych (APM) osadzonych na nośniku krzemionkowym za pomocą metody zol-żel oraz mechanochemicznej**….43**

3. Preparatyka materiałów ceramicznych ……...45

3.1 Metody HTT, MWT i MChT w preparatyce metatytanianu baru (BMT)**……45**

3.2 Wpływ krystalograficznej formy substancji wyjściowych na efekty tworzenia metatytanianu baru (BMT) metodą mechanochemiczną **……46**

4. Zastosowanie niskich temperatur do modyfikacji adsorbentów ……..47

5. Podsumowanie ……..48

6. Literatura ……..53

- **Przebieg pracy naukowo-badawczej ……59**
- **Sumaryczny Impact Factor ……..80**
- **Liczba cytowań według bazy Web of Science (WoS) ……..80**
- **Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy WoS ……80**
- **Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach ……..80**
- **Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową……..81**
- **Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych……82**

Dr Jadwiga Skubiszewska-Zięba

Edukacja

1965 - 1969 **Liceum Ogólnokształcące w Radzyniu Podlaskim**

1969 - 1974 Studia Chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem, Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
temat pracy magisterskiej „Warunki preparatyki wypełnień ze związanymi chemicznie fazami stacjonarnymi na bazie szkieł porowatych"
promotor - prof. dr hab. Andrzej Waksmundzki

12.06.2000 Obrona pracy doktorskiej na Wydziale Chemii, UMCS w Lublinie
temat pracy doktorskiej „Nowe aspekty preparatyki adsorbentów węglowo-krzemionkowych i modyfikacji ich właściwości powierzchniowych"
promotor - prof. dr hab. Roman Leboda

Zatrudnienie

01.08.1974 - 31.10.1976

Polskie Odczynniki Chemiczne w Gliwicach, Dział Badawczy - Opracowywałam normy analityczne na testy diagnostyczne do oznaczania poziomu składników nieorganicznych w surowicy krwi (m.in. chlorków, żelaza).

01.11.1976 – 28.02.1999

Zakład Chemii Fizycznej Wydziału Mat-Fiz-Chem UMCS w Lublinie - pracownik inżynieryjno-techniczny; w tym: 1984-1990 – Urlop wychowawczy

01.03.1999 – 31.08.2003

Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania, Wydział Chemii UMCS (*ten sam Zakład po zmianie nazwy*) - pracownik naukowo-techniczny

01.08.2003 –

Zakład Metod Chromatograficznych, Wydział Chemii UMCS (*ten sam Zakład po kolejnej zmianie nazwy*) – Pracownik naukowo-dydaktyczny – Adiunkt

Spis monotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego

Pośród wielu tematów realizowanych przeze mnie w Zespole, w którym pracuję wybrałam serię **28 publikacji** [**H1-H28**], które stanowią monotematyczny cykl prac dotyczących

Zastosowania metod „zielonej chemii" w preparatyce adsorbentów i katalizatorów

Prace te uszeregowałam biorąc pod uwagę mój procentowy wkład w ich powstanie. Znaczna część tych publikacji jest wieloautorska. Jest to wynikiem intensywnej współpracy międzynarodowej, w ramach której realizowano wiele tematów zaplanowanych w grantach, stąd publikowane wyniki były najczęściej rezultatem pracy całego Zespołu międzynarodowego. Sytuację tą wyjaśniłam w części dotyczącej ogólnego opisu mojej działalności naukowej. W poniższym wykazie publikacji zamieszczam procentowy udział współautorów.

H1. **J. Skubiszewska-Zięba**
Green Chemistry in preparation of adsorbents and catalysts, in "Milling: Operations, Applications and Industrial Effects", Ed. Lovro A. Filipović, ISBN: 978-1-61470-903-9, Nova Science Publishers Inc., New York 2011, Rozdział 13 (39 stron)

H2. **J. Skubiszewska-Zięba**
VPO catalysts synthesized on substrates with modified activated carbons, *Applied Surface Science*, 256, 17 (2010) 5520-5527

H3. **J. Skubiszewska-Zięba**
The impact of microwave energy on the results of silica gel hydrothermal modification, *Adsorption*, 16 (2010) 485-493.

H4. **J. Skubiszewska-Zięba**
Structural and energetic properties of carbosils hydrothermally treated in classical autoclave or in microwave reactor. *Adsorption*, 14 (2008) 695-709

H5. **J. Skubiszewska-Zięba** (80%), V. Sidorchuk (20%)
Preparation of microspherical granules from aerosilogels by the way of spry drying in overheated water steam. *J.Thermal Analysis and Callorimetry*, 93, 3 (2008) 783-787

H6. **J. Skubiszewska-Zięba** (70%), V.V.Sydorchuk (15%), V.M. Gun'ko (10%), R.Leboda (5%), Hydrothermal modification of carbon adsorbents.
Adsorption, 17 (2011) 919–927 (DOI 10.1007/s10450-011-9369-8)

H7. **J.Skubiszewska-Zięba** (70%), R.Leboda (5%), V.M.Gun'ko (10%), D. Palijczuk (10%), S. Ziętek (5%), Wpływ wymrażania próbek węgli aktywnych z wodą na ich strukturę porowatą. *Przemysł Chemiczny*, 83/2 (2004) 79-83

H8. **J.Skubiszewska-Zięba** (85%), R.Leboda (5%), V.M.Gun'ko (5%), B.Charmas (5%) Structural and adsorption characteristics of pyrocarbon-mineral adsorbents. in: "*Pure and Applied Surface Chemistry and Nanomaterials for Human Life and Environmental Protection"*, NATO Advanced Research Workshop, Kiev, Ukraine, September 14-17, 2005, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry,. J.P. Blitz, V.M. Gun'ko (Eds.), ISBN 1-4020-4740-1, Springer 2006, Vol. 228, 123-134

H9. **J.Skubiszewska-Zięba** (75%), R.Leboda (5%), O.Seledets (5%), V.M.Gun'ko (15%), Effect of preparation conditions of carbon-silica adsorbents based on mesoporous silica gel Si-100 and carbonized glucose on their pore structure. *Coll.Surf. A,* 231, 1-3 (2003) 39-49

H10. **J.Skubiszewska-Zięba** (75%), B.Charmas (5%), R.Leboda (5%), P.Staszczuk (5%), P.Kowalczyk (5%), P.Oleszczuk (5%), Effect of hydrothermal modification on thermal properties of carbosils. *Mater.Chem.Phys*. 78 (2002) 486-494

H11. **J. Skubiszewska-Zięba** (75%), B. Charmas (10%), R. Leboda (5%), R. Typek (5%) Osady ściekowe jako surowiec do produkcji adsorbentów. W „Energia niekonwencjonalna i zagospodarowanie odpadów", Red. Inez Wiatr i Halina Marczak, Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Wydawca Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2010, ISBN 978-83-62025-06-0, pp. 197-208

H12. S.V.Khalameida (25%), **J.Skubiszewska-Zięba** (40%), V.A.Zazhigalov (15%), R.Leboda (5%), K.Wieczorek-Ciurowa (15%), Chemical and Phase Transformation in the V_2O_5-$(NH_4)_2Mo_2O_7$ System During the Mechanochemical Treatment in Various Media. *J. Thermal Analysis and Callorimetry*, 101 (2010) 823-832

H13. V.Sidorchuk (45%), **J.Skubiszewska-Zięba** (45%), B.Charmas (5%), R. Leboda (5%) Influence of chemical modification of the silica on its porous structure under the solvothermal conditions. *Polish Journal of Chemistry*, 82 (2008) 183-190

H14. V.V. Sydorchuk (30%), **J.Skubiszewska-Zięba** (40%), S.V. Khalameida (10%), V.A. Zazhigalov (15%), R. Leboda (5%), Synthesis of vanadium-phosphorus oxide catalysts deposited on carbon-silica carriers. *Russian Journal of Applied Chemistry,* 81, 8 (2008) 1325–1331

H15. V. M. Gun'ko (20%), **J.Skubiszewska-Zięba** (65%), R.Leboda (5%), and V.V.Turov (10%), Impact of thermal and hydrothermal treatments on structural characteristics of silica gel (Si-40) and pyrocarbon/silica gel adsorbents. *Coll. Surf. A:,* 235 (2004) 219-243

H16. V.M.Gun'ko (30%), **J.Skubiszewska-Zięba** (45%), R.Leboda (5%), K.N.Khomenko (5%), O.A.Kazakova (5%), M.O.Povazhnyak (5%), I.F.Mironyuk (5%), Influence of Morphology and Composition of Fumed Oxides on Changes in Their Structural and Adsorptive Characteristics on Hydrothermal Treatment in Steam Phase at Different Temperatures. *J.Colloid Interface Sci*., 269, 2 (2004) 403-424

H17. R.Leboda (5%), **J.Skubiszewska-Zięba** (85%), A.Dąbrowski (5%), V.A.Tertykh (5%), Effect of aerosil on the hydrothermal modification of porous structure of silica gel adsorbents. *Coll.Surf.A:,* 172 (2000) 69-77.

H18. B.Charmas (20%), **J.Skubiszewska-Zięba** (60%), R.Leboda (5%), V.V.Turov (10%), P.Kowalczyk (5%), Effect of hydrothermal treatment on the structure of water layers in carbosils suspensions.*Coll. Surf. A*, 221 (2003) 91-99

H19. V.Sydorchuk (30%), S.Khalameida (20%), **J.Skubiszewska-Zięba** (45%), R.Leboda (5%). Synthesis and structure of AMP/oxide support.
J. Therm Anal. Calorim., 103 (2011) 257-265

H20. V.M.Gun'ko (20%), R.Leboda (5%), **J.Skubiszewska-Zięba** (60%), V.V.Turov (10%), P.Kowalczyk (5%), Structure of silica gel Si-60 and pyrocarbon/silica gel adsorbents thermally and hydrothermally treated. *Langmuir*, 17, 11 (2001) 3148-3161

H21. S. Khalameida (30%),V. Sydorchuk (15%), **J. Skubiszewska-Zięba** (30%), R. Leboda (5%), V. Zazhigalov (20%), Synthesis, thermoanalytical, and spectroscopical studies of dispersed barium titanate. *J. Therm Anal. Calorim.,* 101 (2010) 779-784

H22. V.V.Turov (50%), R.Leboda (5%), **J.Skubiszewska-Zięba** (40%), B.Charmas (5%), Appliction of quasi-isothermal thermogravimetry for estimation of some properties of hydration layers in mesoporous adsorbents. *Coll.Surf. A:,* 181 (2001) 1-9

H23. V.M.Gun'ko (30%), V.V.Turov (10%) , **J. Skubiszewska-Zięba** (50%), B.Charmas (5%), R. Leboda (5%), Structural and adsorptive characteristics of pyrocarbon/silica gel Si-60. *Adsorption*, 10, 1 (2004) 5-18

H24. V.Sydorchuk (20%), S.Khalameida (30%), V.Zazhigalov (15%), **J.Skubiszewska-Zięba** (30%),R. Leboda (5%). Solid-state interactions of vanadium and phosphorus oxides in the closed systems. *J. Thermal Analysis and Callorimetry*, 100 (2010) 11-17

H25. V.Sydorchuk (20%), S.Khalameida (25%), V.Zazhigalov (20%), **J.Skubiszewska-Zięba** 20%), R.Leboda (5%), K.Wieczorek-Ciurowa (10%), Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Applied Surface Science,* 257 (2010) 446-450

H26. V.V.Sydorchuk (10%), V.A.Zazhigalov (20%), S.V.Khalameida (10%), K.Wieczorek-Ciurowa (20%), **J. Skubiszewska-Zięba** (35%), R.Leboda (5%), Investigation of physicochemical transformation at mechanochemical, hydrothermal and microwave treatment of barium titanyloxalate. *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009) 229–234

H27. V.V. Sydorchuk (15%), V.A. Zazhigalov (20%), S. Khalameida (20%), E. Diyuk (5%), **J.Skubiszewska-Zięba** (30%), R.Leboda (5%), L. Kuznetsova (5%)
Solvothermal Synthesis of Vanadium Phosphates in the Form of Xerogels, Aerogels and Mesostructures, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 1096-1105

H28. W. Janusz (25%), S. Khalameida (15%), V. Sydorchuk (10%), E. Skwarek (15%), V.Zazhigalov (10%), **J. Skubiszewska-Zięba** (20%), R. Leboda (5%), Some properties of milled vanadium phosphates. *Adsorption*, 16 (2010) 333-341

Opis osiągnięcia naukowego

WSTĘP

Szybki rozwój cywilizacji jaki nastąpił ostatnich latach, zwłaszcza w XX wieku, obok wielkich korzyści z tego wynikających spowodował jednocześnie powstanie wiele trudnych problemów o rozmiarach globalnych. Kluczowymi okazały się problemy oszczędności energii, co się bezpośrednio przekłada na aspekty ochrony środowiska. W tym kontekście bardzo szybko pojawiło się nowe podejście do zagadnień ochrony środowiska, tzw. „zielona chemia". Pojęcie „zielonej chemii" zostało szybko rozpowszechnione przez środki masowego przekazu jako nowe podejście do realizacji procesów chemicznych. Po raz pierwszy termin ten został wprowadzony przez Paula Anastasa w 1991 roku w programie Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) [1]]. Anastas i Warner sformułowali 12 zasad zielonej chemii [2], które odzwierciedlają dotychczasowe doświadczenia i osiągnięcia w chemii i są swego rodzaju drogowskazem dla chemików, jak bezpieczne projektować procesy chemiczne. Należy podkreślić, że zasady zielonej chemii stanowią wytyczne do zmniejszenia zużycia surowców, energii, ograniczenia powstających odpadów i ogólnie rzecz biorąc zmniejszenia kosztów produkcji. Chodzi o to, aby wyeliminować procesy generujące szkodliwe dla środowiska substancje organiczne, a także wpływać na oszczędność odczynników i energii [3, 4, 5, 6]. Takie podejście otwiera drogę do rozwoju nowoczesnych technologii, które są przyjazne dla środowiska naturalnego [7, 8]. Zasady zielonej chemii można również wprowadzić w laboratoriach analitycznych, ponieważ czynności analityczne można przeprowadzić zarówno w sposób przyjazny jak i nieprzyjazny dla środowiska [9]. Autor cytowanej pracy uważa wręcz, że „skoro rośnie presja w stronę dalszego *rozwoju zielonej* chemii, rozwój ten bez istnienia *zielonej chemii analitycznej* może spowodować wzrost zagrożenia dla środowiska".

Do najbardziej rozwijających się dziedzin nauki i techniki można obecnie zaliczyć nanotechnologię i naukę o nanomateriałach. Zazwyczaj określa się je jako wytwarzanie i użytkowanie funkcjonalnych struktur, w których co najmniej jeden wymiar jest wyrażony w nanometrach i dotyczy to cząstek lub klasterów. Tego typu materiały i struktury mogą być racjonalnie zaprojektowane tak aby wykazywały nowe i znacząco ulepszone właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Ogólnie rzecz biorąc, nano-techniki oparte są na tradycyjnym podejściu polegającym na rozdrabnianiu (zmniejszaniu rozmiarów cząstek) jak

też kontrolowanym zarodkowaniu (wzroście wielkości cząstek) w fazie gazowej, ciekłej lub stałej [10]. Podczas gdy większość technik, takich jak zol-żel, hydro- lub solwothermalne, kontrolowane strącanie czy techniki aerozolowe pozwalają otrzymywać nanokryształy odpowiedniej wielkości to osiąganie bardzo drobnych cząstek wydaje się być często zbyt skomplikowane ze względu na wysoki stopień aglomeracji uzyskiwanych nanoproszków [11].

Konwencjonalny sposób wprowadzenia energii do układu reakcyjnego (jako ciepło) bardzo często jest związany z długim czasem oczekiwania na osiągnięcie wymaganej temperatury. Wiąże się to z dużym zużyciem energii. Ponadto, w przypadku dużych gabarytów reaktora, a także dużej objętości mieszaniny reakcyjnej należy liczyć się z występowaniem gradientów temperatury, co w konsekwencji przenosi się na jakość otrzymanego produktu. Dlatego też na świecie istnieje duże zainteresowanie metodami alternatywnymi i niekonwencjonalnymi, pozwalającymi na wprowadzenie energii bezpośrednio do strefy reakcji, np. w postaci fali elektromagnetycznej (ultradźwięki [12], mikrofale [13,14]). Innym sposobem na uzyskanie energii może być wykorzystanie procesów mechanicznych. Problemy związane z zastosowaniem tego rodzaju energii są przedmiotem badań wielu autorów [11, 15-17].

Mechanochemia określana jest jako dziedzina chemii, w której reakcje chemiczne inicjowane są zjawiskami fizycznymi zachodzącymi pod wpływem naprężeń mechanicznych. Tego typu procesy polegają na degradacji (rozkładzie) makrocząsteczek, takich jak m.in. polimery, które tworzą zdolne do reakcji makro-rodniki. Mechanochemia wykorzystuje procesy "przyjazne środowisku". W porównaniu do tradycyjnych procesów technologicznych daje ona możliwość zachodzenia procesów reakcji w takich warunkach, które byłyby nieosiągalne za pomocą "metod klasycznych". Mechanochemia, w przeciwieństwie do terminu "zielona chemia" nie jest bezpośrednio związana z chemią środowiskową. Jest to nowoczesna, interdyscyplinarna dziedzina chemii. Rozwój nauki i technologii oraz wynikające z tego konsekwencje wymuszają zmiany w naszym podejściu do rozwiązywania wielu problemów współczesnego życia. Zielona chemia narzuca stosowanie nowych metod pracy dla chemika. Polega ona na tym aby z jednej strony jak najmniej szkodzić środowisku naturalnemu, z drugiej zaś stosować metody jak najbardziej opłacalne, zarówno ze względów ekonomicznych jak i ochrony środowiska naturalnego. Zielona chemia jest nie tylko ekologicznym podejściem do funkcjonowania nowoczesnych laboratoriów, ale też nowoczesnym sposobem radzenia sobie ze stratami energii, lub nadmiernym zużyciem surowców.

Doceniając wagę problemu od kilku lat w kręgu zainteresowań naszego zespołu znalazły się niekonwencjonalne metody preparatyki adsorbentów i katalizatorów. Należą do nich m.in. procesy zachodzące pod wpływem energii mikrofal, ultradźwięków, czy też energii mechanicznej. Jednym z założeń „zielonej chemii" jest ograniczenie lub wyeliminowanie z procesu technologicznego szkodliwych dla środowiska substancji organicznych i innych. Takie podejście do problemu stanowi wyzwanie do opracowywania nowoczesnych technologii przyjaznych dla środowiska naturalnego.

W aspekcie nowego podejścia do badań zastosowaliśmy wysokociśnieniowy reaktor mikrofalowy, w którym na początku prowadziliśmy modyfikacje hydrotermiczne adsorbentów mineralnych i węglowych [**H3, H4**], a następnie zaczęliśmy tę metodę wykorzystywać do preparatyki adsorbentów i prekursorów katalizatorów [**H2, H14, H21, H26, H-27**]. Dla porównania, znaczna liczba prac dotyczy wykorzystania klasycznego wysokociśnieniowego autoklawu do modyfikacji [**H3, H4, H6, H8, H10, H15, H16, H17, H18, H20, H23]** i preparatyki [**H2, H9, H11, H14, H19, H21, H26, H27]** adsorbentów mineralnych, węglowych i mineralno-węglowych w warunkach hydrotermalnych czy solwotermalnych [**H13, H22, H24**]. Odnotujmy, że hydrotermalna obróbka, zwana często hydrotermalną technologią może być również zaliczana do metod „zielonej chemii".

Z kolei procesy mechanochemiczne zrealizowano przy pomocy młyna planetarnego (Pulverisette, Fritsch). Urządzenie to umożliwia prowadzenie reakcji chemicznych w ciele stałym, także bez użycia rozpuszczalników. Dzięki wysokoenergetycznemu mieleniu następuje zamiana energii mechanicznej na cieplną powodując zachodzenie reakcji chemicznych. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwym było otrzymanie serii adsorbentów i prekursorów katalizatorów, dla spreparowania których, przy zastosowaniu metod konwencjonalnych, należałoby stosować bardzo drastyczne warunki ciśnienia i temperatury, a także różnego rodzaju rozpuszczalniki. Dotychczasowe wyniki badań zostały przedstawione w kilku publikacjach (**H12, H19, H21, H25, H26, H27, H28**) oraz w formie wystąpień na konferencjach naukowych.

Wyniki badań nad zastosowaniem obróbki mechanochemicznej do modyfikacji krzemionki w różnych jej postaciach, tj. ksero- lub hydrożelu zostały zaprezentowane przeze mnie w formie dwu referatów plenarnych na konferencjach międzynarodowych [18,19]. Dane te są również w trakcie przygotowań do publikacji.

Można sądzić, że prace dotyczące mechanochemii, których jestem współautorką, wzbudziły żywe zainteresowanie na świecie gdyż na początku roku 2011 z wydawnictwa NOVA Publisher (USA) otrzymałam propozycję opublikowania swoich wyników badań w

monografii pt. „Milling: Operations, Applications and Industrial Effects". Z propozycji tej skorzystałam. Zgłoszony przeze mnie temat: "Green chemistry in preparation of adsorbents and catalysts" został zaakceptowany i w czerwcu 2011 roku zredagowany przeze mnie rozdział do książki został przyjęty do druku [**H-1**]. Książka ta, zgodnie z informacją od Wydawnictwa, ukaże się w IV kwartale roku 2011. Rozdział napisany przeze mnie liczy 39 stron druku. Cytowane piśmiennictwo to 148 pozycji, łącznie z publikacjami stanowiącymi podstawę do habilitacji. Jest to praca przeglądowa oparta na publikacjach z moim autorstwem lub współautorstwem, zredagowana pod kątem nowego podejścia do problemów ochrony środowiska, tzw. „zielonej chemii" przy wykorzystaniu alternatywnych źródeł energii poprzez zastosowanie niekonwencjonalnych metod preparatyki adsorbentów i katalizatorów.

Jak już zostało wspomniane wcześniej, podczas wysokoenergetycznego mielenia ciał stałych wytwarzana jest energia cieplna. Jeśli więc taki proces prowadzi się w układzie zamkniętym to wytwarzanemu w układzie ciepłu towarzyszy także wzrost ciśnienia. Zatem, w przypadku procesów mechanochemicznych, gdy do obrabianego układu wprowadzimy uprzednio wodę lub inną ciecz, lub gdy powstaje ona jako produkt zachodzącej reakcji chemicznej, wówczas procesy zachodzące w układzie możemy traktować jako solwo- lub hydrotermalne. Tak więc, w artykule [**H1**] przedyskutowane zostały także problemy dotyczące transportu masy w warunkach solwo- i hydrotermalnych przy użyciu klasycznego wysokociśnieniowego autoklawu oraz wysokociśnieniowego reaktora mikrofalowego.

Pośród prac prowadzonych nad otrzymywaniem i modyfikacją właściwości strukturalnych i powierzchniowych materiałów węglowych na uwagę zasługują wyniki badań nad wpływem niskich temperatur na zmiany strukturalne węgli aktywnych z uprzednio zaadsorbowaną wodą oraz w suspensjach wodnych. Okazało się, że takie traktowanie węgli może być dodatkową metodą ich modyfikacji. Zagadnienia te zostały opisane w pracy **H7**, a zaproponowana metoda modyfikacji struktury adsorbentów uzyskała rangę patentu [Patent, Nr PL 196368, 14.12.2007].

1. Modyfikacja adsorbentów w warunkach hydrotermalnych poprzez zastosowanie metody klasycznej (HTT) mikrofalowej (MWT) i mechanicznej (MChT)

1.1 Klasyczne procesy HTT

1.1a Transport masy krzemionki

Krzemionka jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów tlenkowych szeroko wykorzystywanych jako efektywne adsorbenty, nośniki aktywnych faz w katalizie, napełniacze polimerów, adsorbenty i nośniki faz stacjonarnych w chromatografii, zagęszczacze zdyspergowanych mediów i inne. W zależności od charakteru rozwiązywanych problemów naukowych czy technicznych stawiane są różne wymagania w odniesieniu do stosowanych materiałów krzemionkowych. Taki szeroki zakres zastosowań wymaga przygotowania materiałów o różnej strukturze porowatej i właściwościach fizykochemicznych. Jedną z najbardziej skutecznych metod modyfikacji struktury porowatej adsorbentów jest obróbka hydrotermiczna (HTT). Hydrotermiczna modyfikacja krzemionki polega na reakcji depolimeryzacji (dekondensacji) jej małych globul do kwasu krzemowego, pod wpływem rozpuszczającego działania wody pod wysokim ciśnieniem i przy podwyższonej temperaturze, zgodnie z poniższą reakcją

$$(SiO_2)_n + 2H_2O \rightarrow (SiO_2)_{n-1} + Si(OH)_4$$

a następnie odłożeniu tego kwasu (rekondensacji) na większych globulach krzemionki. Jak widać, przebieg powyższych procesów polega na ***transporcie masy krzemionki***. Efekty HTT zależą od wielu czynników, m.in. takich jak struktura adsorbentu, temperatura i czas trwania procesu, rodzaj fazy (gazowa lub ciekła), pH środowiska, itd.

Problemy dotyczące transportu masy krzemionki w procesie HTT dyskutowane były w pracy [**H17**]. Obróbce poddano dwa żele krzemionkowe Si-40 i Si-100 różniące się znacznie strukturą porowatą (około 700 m^2/g i 300 m^2/g), a więc i rozmiarem globul pierwotnych. Proces HTT prowadzono w temperaturze 200^oC w klasycznym stalowym autoklawie, zarówno w nasyconych parach wody jak i w suspensji wodnej. Oprócz eksperymentów z indywidualnymi żelami przeprowadzono także modyfikacje w obecności krzemionki pirogenicznej (Aerosil A-300). W badanych układach aerosil znajdował się albo w formie mechanicznej mieszaniny z żelem krzemionkowym lub stanowił oddzielną fazę w postaci zawiesiny wodnej. Po modyfikacji mieszaniny żel/aerosil próbki krzemionki

oddzielane były od siebie poprzez dekantację (wykorzystując różnice w gęstości). Modyfikowane w różnych układach próbki żeli krzemionkowych oraz aerosilu badano metodą niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że obecność krzemionki pirogenicznej lub jej brak w układzie podczas obróbki HTT wpływa na wynik zmiany parametrów struktury porowatej żeli krzemionkowych, przy czym zakres tych zmian zależy od rozmiaru globul krzemionki wyjściowej oraz od tego czy proces był prowadzony w warunkach pary nasyconej czy pod warstwą wody. Daje to podstawę do stwierdzenia, że transport masy krzemionki poprzez fazę gazową jest możliwy. Zaobserwowano także, że intensywność transportu masy poprzez fazę gazową nie różni się znacznie od intensywności tego procesu w fazie ciekłej. W niektórych przypadkach, ze względu na różnice pomiędzy współczynnikami dyfuzji w fazie ciekłej i gazowej, rozmiar przebudowy struktury szkieletu krzemionkowego okazywał się być większy podczas obróbki w fazie gazowej. Z porównania względnych zmian (w stosunku do krzemionki wyjściowej) wielkości powierzchni właściwej żeli krzemionkowych po HTT wykazano, że efektywność tych zmian dla obydwu żeli jest podobna gdy proces jest przeprowadzany w warunkach pary nasyconej. To sprawia, że można przewidzieć rozmiar zmian strukturalnych w matrycy krzemionki dla żeli krzemionkowych o różnej strukturze porowatej przy zachowaniu podobnych warunków obróbki hydrotermicznej.

Opisane powyżej rezultaty stały się zachętą do przeprowadzenia eksperymentów na bardziej złożonych układach. Z wcześniejszych badań [20] wynikało, że w przypadku krzemionek pirogenicznych (w których nieporowate globule krzemionkowe tworzące agregaty i aglomeraty są luźno upakowane – stan swobodnodyspersyjny) zmiany parametrów strukturalnych zachodzących od wpływem HTT mogą się zasadniczo różnić od takich zmian obserwowanych dla krzemionek porowatych (stan związanodyspersyjny). Badania na tego typu układach są również podyktowane potencjalnym zastosowaniem pirogenicznych tlenków w preparatach medycznych w formie mokrych pudrów i wodnych suspensji, które muszą być poddawano sterylizacji w wysokich temperaturach (> 400K).

W publikacji [**H16**] przedstawiono wyniki szeroko zakrojonych badań dotyczących wpływu rozmiaru cząstek pierwotnych (globul) tlenków pirogenicznych oraz ich skład na efektywność procesów modyfikacji hydrotermicznej. Do badań użyto serii pirogenicznych krzemionek (SiO_2) o różnych wielkościach powierzchni właściwej (odpowiednio 54, 192, 232, 264, 409 m^2/g) oraz układów złożonych SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/TiO_2 i $SiO_2/TiO_2/Al_2O_3$ o różnej zawartości poszczególnych faz (od 1 do 94%). Obróbkę HTT prowadzono w

klasycznym autoklawie w warunkach nasyconej pary wodnej w temperaturze 150, 250 i 350°C. Próbki wyjściowe i po modyfikacji badano metodami adsorpcyjnymi (N_2), mikroskopowymi (AFM), dyfrakcją rentgenowską (XRD), spektroskopią w podczerwieni (FTIR) oraz metodami teoretycznymi.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem się rozmiarów cząstek pierwotnych (stosownie do wielkości powierzchni właściwej) wyjściowych krzemionek pirogenicznych oraz tlenków złożonych następuje wzrost efektywności zmian w wielkościach ich parametrów strukturalnych po HTT. Również podwyższenie temperatury modyfikacji intensyfikuje zachodzące zmiany. Znajduje to odzwierciedlenie w spadku wielkości powierzchni właściwej oraz wzroście rozmiaru globul pierwotnych. Jakkolwiek zmiany powierzchni właściwej były tutaj dość regularne to nie można było stwierdzić takiej regularności zmian w przypadku objętości porów. W niektórych przypadkach wielkość ta rosła, a szczególnie po obróbce w temp. 150°C. Dla wyjaśnienia zachodzących zmian należy wziąć pod uwagę to, że wskutek obróbki hydrotermicznej agregaty cząstek pierwotnych i ich aglomeraty stają się gęściejsze (tworzy się wtórna struktura porowata) lecz ich warstwy powierzchniowe stają się luźniejsze, na skutek transportu fragmentów krzemionki z jednej cząstki do drugiej. W ten sposób im mniejszy jest rozmiar cząstki pierwotnej tym większe zachodzą zmiany powierzchni właściwej. W omawianych badaniach wskutek obróbki hydrotermicznej, średni rozmiar cząstek pierwotnych krzemionek zwiększał się w większym stopniu dla próbek, w których cząstki były gęściej upakowane w agregatach z powodu transportu masy od cząstek mniejszych do większych i ich silniejszego połączenia wskutek pokrycia ich miejsc styku przez odłożoną krzemionkę. Proces ten może przebiegać bardziej efektywnie w przypadku agregatów o gęściejszym upakowaniu ponieważ odległości dla transportu masy są w tym przypadku krótsze. Dotyczy to krzemionek o dużych powierzchniach właściwych ponieważ charakteryzują się one większą agregacją cząstek pierwotnych.

W przypadku układów złożonych SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/TiO_2 i $SiO_2/TiO_2/Al_2O_3$ procesy hydrotermalne przebiegają w odmienny sposób. Obserwuje się tutaj hamujący wpływ tlenków glinu i tytanu na efektywność procesów HTT. Efektywność ta zmniejsza się według następującej kolejności: SiO_2 > SiO_2/Al_2O_3 > SiO_2 /TiO_2/Al_2O_3 > SiO_2/TiO_2. Jest to rezultatem mniejszej reaktywności tlenków glinu i tytanu w porównaniu do krzemionki.

Problem transportu masy krzemionki był również przedmiotem dyskusji w pracy [**H13**]. Jak wiadomo, jednym z efektów towarzyszących modyfikacji chemicznej adsorbentów

krzemionkowych jest zmiana (najczęściej spadek) wielkości powierzchni właściwej, objętości porów i ich rozmiarów. Zakres tych zmian zależy od ilości i rodzaju chemisorbowanej substancji oraz od struktury utworzonej warstwy powierzchniowej. Znając wielkość powierzchni właściwej krzemionki wyjściowej i po modyfikacji chemicznej łatwo jest obliczyć tę część powierzchni, która została pokryta przez substancję chemisorbowaną. Jednakże w wielu przypadkach zmiana parametrów strukturalnych krzemionki jest zauważalnie większa aniżeli wynikałoby to z obliczeń w oparciu o znajomość molekularnej masy substancji modyfikującej oraz jej zawartości w próbce. Dla wyjaśnienia tego problemu, w pracy [**H13**] przeprowadzono serię eksperymentów polegających na modyfikacji chemicznej żeli krzemionkowych (aerosilożele) za pomocą substancji organicznych o różnym charakterze (n-butanol, aceton, heksametylodisilazan, heksan, chlorobenzen). Procesy te prowadzono w autoklawie w warunkach solwotermalnych, tj. w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Dla porównania przeprowadzono też modyfikacje pod ciśnieniem atmosferycznym na drodze zwykłej obróbki w fazie gazowej lub ciekłej. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że dla próbek modyfikowanych w warunkach solwotermalnych nastąpiły zmiany wielkości powierzchni właściwej (spadek) oraz objętości porów zarówno w przypadku chemisorpcji (n-butanol, heksametylodisilazan) jak i wówczas gdy powierzchnia krzemionki nie uległa modyfikacji chemicznej (heksan, aceton, chlorobenzen). Natomiast dla próbek modyfikowanych pod ciśnieniem atmosferycznym lub niższym, zmiany dyskutowanych parametrów dotyczyły tylko tych próbek, w których nastąpiła chemisorpcja. Można było zatem uznać, że w warunkach solwotermalnych zachodzą procesy transportu masy krzemionki powodujące zmiany w jej strukturze porowatej. Otrzymane wyniki badań dały podstawę do tego aby wnioskować o uwzględnianie tego czynnika przy obliczaniu stopnia pokrycia powierzchni fazą organiczną w przypadku modyfikacji prowadzonych w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

1.1b Przegrzana para wodna jako nośnik ciepła w procesie suszenia rozpyłowego

Jak wiadomo, tlenki pirogeniczne, w tym aerosile, są perspektywicznymi materiałami do preparatyki porowatych adsorbentów, wypełnień kolumn chromatograficznych do HPLC, itp. Są one również wykorzystywane jako nośniki katalizatorów i napełniacze polimerów. Na bazie takich materiałów otrzymywanych w formie pudrów o bardzo małych rozmiarach cząstek (rzędu kilkunastu nanometrów) możliwe jest wytworzenie granulek i obiektów o różnych kształtach i wymiarach. Jedną z metod preparatyki adsorbentów krzemionkowych w

formie mikrosferycznych granulek, które np. mogą być używane w katalizie heterogenicznej lub w chromatografii cieczowej, gdzie wymagane są cząstki o rozmiarach 10 mikrometrów lub powyżej, może być suszenie rozpyłowe. Tego typu procesy prowadzi się najczęściej przy użyciu gorącego powietrza jako nośnika ciepła. Znane są jednak prace, w których zaleca się stosowanie przegrzanej pary wodnej zamiast powietrza ze względu na mniejszy gradient wilgotności pomiędzy nośnikiem ciepła i suszonym materiałem [21, 22].

W pracy [**H5**] przedstawiono wyniki badań nad wpływem warunków suszenia rozpyłowego dyspersji wodnej aerosili na kształtowanie mikrosferycznych granulek krzemionkowych oraz na ich strukturę porowatą. Jako media dyspergujące zastosowano wodę oraz wodne roztwory amoniaku, natomiast jako nośniki ciepła gorące powietrze i przegrzaną parę wodną. W omawianej pracy zastosowano dwa rodzaje aerosili różniące się wielkością powierzchni właściwej (219 i 380 m^2/g). Eksperymenty prowadzono w zakresie temperatur 400-600 ^oC. Wykazano, że stosowanie przegrzanej pary wodnej podczas suszenia rozpyłowego wodnej dyspersji aerosili, w przeciwieństwie do gorącego powietrza, pozwala uzyskać mikrosferyczne aerosilożele o mniejszych rozmiarach ziaren oraz o ich węższej frakcji (10-12 μm). Wyższa temperatura prowadzenia procesu sprzyjała powstawaniu ziarenek o mniejszych rozmiarach. Podczas suszenia rozpyłowego, istotną rolę odgrywają zachodzące procesy dekondensacji i kondensacji globul krzemionki. Obecność niewielkiej ilości amoniaku (1-5%) w dyspergującym medium przyspieszała proces narostu globul. Tak preparowane krzemionki posiadały niższe wartości powierzchni właściwej oraz dość dużą objętość porów dochodząca do ponad 3 cm^3/g.

1.1c Modyfikacja właściwości strukturalnych i powierzchniowych adsorbentów węglowo-mineralnych

Adsorbenty złożone węglowo-mineralne są to materiały składające się z dwu faz: mineralnej i węglowej. Można je uznać za materiały nowej generacji. Na takie miano zasługują dzięki swojej oryginalności, która polega na tym, że łączą w sobie właściwości polarnych sorbentów nieorganicznych z właściwościami niepolarnych adsorbentów węglowych, przez co mają zdolność do adsorbowania zarówno substancji organicznych jak i nieorganicznych. Dzięki tym właściwościom posiadają wielki potencjał do zastosowań w praktyce. Szczególny charakter tych materiałów wynika z szerokiej możliwości modulowania ich właściwości fizykochemicznych poprzez użycie do ich preparatyki szerokiego spektrum nośników nieorganicznych jak też szerokiej gamy substancji organicznych w charakterze

prekursorów fazy węglowej. W ten sposób można otrzymywać adsorbenty złożone o różnorodnej strukturze porowatej i chemii powierzchni.

Podczas badań nad adsorbentami węglowo-mineralnymi braliśmy również pod uwagę fakt, że materiały te w zależności od zastosowania mogą „pracować" w drastycznych warunkach, m.in. w wysokich temperaturach, w obecności pary wodnej przy różnych jej prężnościach. Dlatego też pewna seria publikacji jest poświęcona badaniom wpływu tego typu czynników (warunki hydrotermalne) na strukturę porowatą i właściwości powierzchniowe adsorbentów węglowo-mineralnych [**H10, H15, H18, H20, H23**].

W związku z powyższym ważnym zadaniem było ustalenie w jakim stopniu warstwa depozytu węglowego ekranuje powierzchnię matrycy mineralnej. Tego typu eksperymenty zostały opisane w pracy [**H10**]. Przedmiotem badań była seria sześciu karbosili o zróżnicowanej zawartości depozytu węglowego (od 5 do 37%) otrzymanych na bazie mezoporowatego żelu krzemionkowego oraz produktów pirolizy dichlorometanu. Adsorbenty te poddano obróbce hydrotermicznej w temperaturze 200°C w atmosferze 5% wodnego roztworu H_2O_2. Otrzymane dwie serie karbosili (wyjściowe i po HTT) poddano badaniom strukturalnym, mikroskopowym oraz termograwimetrycznym. Na podstawie wyników badań mikroskopowych stwierdzono, że depozyt węglowy posiada strukturę globularną. Przy małym stopniu zawęglenia globule węglowe mają małe wymiary i są one podczas modyfikacji hydrotermicznej bardziej dostępne dla czynnika utleniającego ulegając w większym stopniu gazyfikacji. W efekcie tego, powierzchnia matrycy nieorganicznej jest w mniejszym stopniu ekranowana i bardziej dostępna dla cząsteczek pary wodnej, powodującej przebudowę jej struktury. Natomiast ze wzrastającą zawartością depozytu globule węglowe łączą się w większe agregaty tworząc przestrzennie rozbudowaną warstwę, co przekłada się na lepsze ekranowanie powierzchni matrycy mineralnej i mniejsze zmiany w jej strukturze porowatej. Badania termograwimetryczne wykazały [**H10**], że ze wzrostem zawartości depozytu węglowego w próbce karbosilu następuje wzrost zakresu temperatury, w którym następuje proces spalania. Również obserwować można było wzrost temperatury maksimum piku krzywej DTA, przy której spalanie zachodziło najintensywniej. Natomiast analiza termograwimetryczna próbek traktowanych hydrotermicznie wykazała, że obróbka HTT powoduje zmiany w strukturze porowatej, topografii i morfologii depozytów węglowych, co znalazło odzwierciedlenie w ich właściwościach termicznych. W tym przypadku stwierdzono zawężenie zakresu temperatur, w których zachodziło spalanie depozytu, w stosunku do tego zakresu dla próbek wyjściowych. Również przy większych zawartościach depozytu temperatura maksimum piku DTA była wyższa. Dane te świadczą o tym, że obróbka

hydrotermiczna powoduje pewną homogenizację warstwy węglowej a tym samym jej większą wytrzymałość termiczną.

Bardzo ważnym zagadnieniem zarówno z praktycznego jak i poznawczego punktu widzenia było opracowanie sposobów regulowania właściwości strukturalnych obydwu faz składowych w adsorbentach złożonych, ich charakterystyk powierzchniowych, a także wzajemnej relacji między nimi mających wpływ na adsorpcję substancji polarnych i niepolarnych. W pracy [**H23**] zaprezentowane zostały wyniki szeroko zakrojonych badań nad wpływem stopnia pokrycia powierzchni krzemionki depozytem węglowym na jego morfologię i rolę w ekranowaniu powierzchni krzemionki w warunkach hydrotermalnych. Podjęto także próbę oszacowania fraktalności powierzchni w zależności od jej składu. Badaniom poddano serię karbosili otrzymanych na bazie mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-60 oraz produktów pirolizy dichlorometanu. Zawartość depozytu węglowego w próbkach była w granicach 1,5-19,5%. Dla zmodyfikowania chemii powierzchni badanych adsorbentów zostały one poddane obróbce hydrotermicznej w 200°C w autoklawie w atmosferze nasyconej pary wodnej. Obydwie serie karbosili poddano badaniom strukturalnym, mikroskopowym oraz adsorpcyjnym (p-nitrofenol). Przeprowadzone zostały również badania struktury zaadsorbowanych warstw wody metodą ^{1}H NMR w warunkach zamarzania fazy ciekłej. Tego typu eksperymenty są bardzo istotne z punktu widzenia zastosowań tych materiałów do adsorpcji różnego rodzaju substancji z roztworów wodnych. Metodą tą obliczono wielkości zmian swobodnej energii Gibbsa (ΔG) warstewek zaadsorbowanej wody oraz stężenie silnie i słabo zaadsorbowanej wody w porach adsorbentu. Na podstawie otrzymanych wyników badań ustalono, że ze wzrostem zawartości depozytu węglowego następuje spadek powierzchni właściwej adsorbentu i jednocześnie wzrost niejednorodności powierzchni wyrażonej w wartościach wymiaru fraktalnego. Stwierdzono również, że zmiany swobodnej energii Gibbsa zaadsorbowanych warstewek wody bardzo nieznacznie zależą od zawartości depozytu węglowego. Można było natomiast było zauważyć pewną zależność zmian swobodnej energii Gibbsa od objętości porów oraz ich rozmiarów. Ze wzrostem objętości porów zależność ta miała tendencję wzrostową. Natomiast krzywa zależności ΔG od rozmiarów porów posiadała pewien stromy fragment, oddzielający dwa zakresy ich rozmiarów. Jeden obszar obejmował zakres porów o promieniu 2-5 nm, który odpowiadał wodzie silnie związanej z powierzchnią oraz drugi w zakresie 5-9 nm odpowiadający wodzie słabo związanej z powierzchnią adsorbentu.

Na podstawie otrzymanych wyników badań mikroskopowych (TEM), odnośnie tekstury powierzchni omawianych wyżej adsorbentów wyjściowych i modyfikowanych hydrotermicznie można było stwierdzić wzrost wielkości globul depozytu węglowego w miarę zwiększania się jego zawartości w próbce oraz zwiększenie jego niejednorodności. Interesujących danych dostarczyły badania adsorpcji p-nitrofenolu (PNP) z roztworów wodnych. Metoda ta zaproponowana przez Kamegawę i Yoshidę [23-25] pozwala na obliczenie parametrów strukturalnych samego depozytu węglowego w adsorbentach złożonych. Zakłada się tutaj, że PNP zasadniczo adsorbuje się na części węglowej natomiast w znikomym stopniu na części mineralnej. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że ze wzrostem grubości warstwy depozytu węglowego jego powierzchnia właściwa staje się coraz mniejsza. Dane te dobrze korelują z obserwowanymi obrazami uzyskanymi metodami mikroskopowymi. Wartości uzyskane z badań adsorpcji PNP wynosiły odpowiednio od 152 m^2/g dla próbki o najmniejszej zawartości węgla do 70 m^2/g dla adsorbentu o zawartości największej.

Zagadnienia dotyczące struktury zaadsorbowanych warstewek wody na adsorbentach węglowo-krzemionkowych były rozpatrywane w pracy [**H18**]. Badano tutaj serię karbosili o zawartości węgla w granicach od 0,8 do 35%, modyfikowanych hydrotermicznie w temperaturze 200^oC w autoklawie w atmosferze par 10% roztworu H_2O_2. Eksperymenty wykonano w dwu zakresach temperaturowych, tj. poniżej temperatury zamarzania wody w porach (w suspensjach wodnych) przy zastosowaniu metody ^1H NMR oraz powyżej temperatury wrzenia wody poprzez zastosowanie termodesorpcji wody (zaadsorbowanej z fazy gazowej) w warunkach quasi-izotermicznych (Q-TG). Na podstawie przeprowadzonych badań ^1H NMR stwierdzono, że przy mniejszym stopniu zawęglenia (do 15%), ze wzrostem ilości depozytu w próbkach karbosili zwiększa się całkowite stężenie niezamarzającej wody (na skutek oddziaływań ze strony powierzchni). Natomiast przy wyższych zawartościach depozytu (20-35%) całkowite stężenie niezamarzającej wody maleje. W analogiczny sposób kształtuje się stężenie silnie zaadsorbowanej wody. Ten wpływ stopnia zawęglenia powierzchni na charakterystyki warstewek zaadsorbowanej wody odnosi się głównie do wielkości swobodnej energii powierzchniowej, która odzwierciedla całkowitą energię oddziaływań $1m^2$ powierzchni w wodnym medium. Jak wiadomo, znaczny udział powierzchni węglowej stanowią skondensowane układy aromatyczne, z którymi cząsteczki wody oddziałują niespecyficznie, tj. siłami dyspersyjnymi. Można było zatem oczekiwać, że ze wzrostem zawartości depozytu węglowego jego właściwości hydrofilowe będą malały. Z

uzyskanych danych wynikało, że dla większości badanych próbek (za wyjątkiem jednej, 20% C) obróbka hydrotermiczna w środowisku H_2O_2 prowadziła do spadku całkowitej energii oddziaływań powierzchni adsorbentu z wodnym medium, co było szczególnie widać przy niskich i wysokich stężeniach węgla. Te zmiany właściwości hydrofilowych można wyjaśnić biorąc pod uwagę fakt, że znaczna liczba ugrupowań tlenowych będących centrami adsorpcyjnymi dla cząsteczek wody została utworzona już na etapie preparatyki karbosili. W ten sposób na części węglowej powierzchni adsorbentu grubość zaadsorbowanej warstewki wody była porównywalna do grubości takiej warstewki na powierzchni krzemionki. Wynika z tego, że stężenie tlenowych ugrupowań węglowych uległo tylko niewielkiej zmianie pod wpływem HTT.

Natomiast z badań przeprowadzonych metodą termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych, gdzie woda zaadsorbowana była wcześniej z fazy gazowej wynika, że zawęglenie powierzchni prowadzi do ostrego spadku stężenia zaadsorbowanej wody w stosunku do żelu krzemionkowego. Fakt ten można wyjaśnić tym, że kiedy adsorbent jest w kontakcie z parą wodną (pomiary Q-TG) jego oddziaływanie z cząsteczkami wody jest uwarunkowane kondensacją kapilarną wody w porach. W ten sposób sukcesywne zawęglanie prowadzi do spadku grubości zaadsorbowanej warstewki wody. Duże znaczenie wywiera tutaj granica faz woda/powietrze. Jest oczywistym, że struktura warstewek wody na powierzchni adsorbentu odgrywa ważną rolę w procesach adsorpcji z roztworów wodnych. Dlatego opisane powyżej prace są nadal kontynuowane. Niektóre z nich dotyczą obiektów biologicznych (np. kości) [26-30]

Jak już zostało wspomniane wcześniej, charakterystyki depozytów węglowych i adsorbentu złożonego jako całość mogą być kreowane poprzez zastosowanie odpowiednich warunków pirolizy, rodzaju prekursora węglowego i wyjściowego adsorbentu mineralnego, a także różnego typu obróbki (termicznej, hydrotermicznej). Jest wiadomo, że zarówno obróbka termiczna jak i hydrotermiczna żeli krzemionkowych powoduje spadek powierzchni właściwej oraz wzrost rozmiaru porów. Można więc założyć, że również warunki panujące w procesie preparatyki adsorbentów węglowo-mineralnych (500-700°C), jak i ich obróbki hydrotermicznej (HTT) wpływają na zmiany w strukturze porowatej matrycy krzemionkowej. Dlatego też w pracy [**H20**] podjęto badania nad wpływem rodzaju pirolizowanej substancji na powierzchni mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-60 oraz obróbki hydrotermicznej i termicznej otrzymanych karbosili na ich właściwości strukturalne i powierzchniowe, a także na zmianę właściwości matrycy krzemionkowej.

Przedmiotem opisywanych badań były trzy serie karbosili otrzymanych w procesie pirolizy acenaftenu, acetyloacetonu i glukozy na powierzchni mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-60. Proces preparatyki prowadzono w układzie zamkniętym w autoklawie, w temperaturze 500°C. Zawartości depozytów węglowych otrzymanych próbek wynosiły od około 4 do 20%. Modyfikacje HTT przeprowadzono w atmosferze nasyconych par wody w autoklawie w temperaturze 150°C (żel krzemionkowy, acenaften i glukoza) lub 200°C (żel krzemionkowy, acetyloaceton). Zarówno żel krzemionkowy jak i karbosile wyjściowe oraz po HTT poddane były obróbce termicznej w temperaturze 500°C w atmosferze powietrza w celu usunięcia depozytu węglowego z ich powierzchni.

Otrzymane adsorbenty poddano badaniom strukturalnym przy zastosowaniu danych niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Charakter powierzchni zbadano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Na podstawie otrzymanych zdjęć mikroskopowych można było stwierdzić, że powierzchnia żelu krzemionkowego po obróbce HTT stała się gąbczasta i widać było wyraźną przebudowę jej struktury w stronę szerszych porów, w stosunku do wyjściowego żelu krzemionkowego. Natomiast na zdjęciach TEM karbosili było widać warstwy pirowęgla znajdujące się na powierzchni krzemionki. Depozyty te różniły między sobą. W przypadku próbek otrzymanych na bazie pirolizy acetyloacetonu i glukozy depozyty te tworzyły węglowe aglomeraty o dość dużych rozmiarach (1000-1500 nm) składające się z globul o średnicy około 100-150 nm. Natomiast depozyt utworzony z acenaftenu stanowił warstwę złożoną z globul o bardzo małych rozmiarach. Należy też zauważyć, że globule utworzone z produktów pirolizy glukozy, w odróżnieniu od pozostałych były porowate. Różnice w charakterze depozytów węglowych znalazły odzwierciedlenie w topografii powierzchni karbosili po ich modyfikacji HTT. Na zdjęciach TEM można było zaobserwować, że zarówno morfologia samego węgla jak też powierzchnia matrycy krzemionkowej jest różna w zależności od rodzaju prekursora węglowego. Można było też stwierdzić ekranujący wpływ depozytu węglowego na efekty modyfikacji krzemionki, w porównaniu do zmian jakie nastąpiły w przypadku samego żelu krzemionkowego. Powyższe obserwacje znalazły potwierdzenie w parametrach struktury porowatej badanych adsorbentów. Z danych tych wynikało, że niezależnie od rodzaju prekursora węglowego zawęglenie prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej i objętości porów. Obróbka hydrotermiczna żelu krzemionkowego powodowała ostry spadek powierzchni właściwej, przy czym efekt ten był większy przy wyższej temperaturze. W przypadku modyfikacji hydrotermicznej karbosili spadek dyskutowanych parametrów był mniejszy dzięki ekranującemu działaniu warstwy węgla. Poprzez usunięcie depozytu węglowego z

powierzchni karbosili wyjściowych i modyfikowanych hydrotermicznie (spalenie w 500°C) można było oszacować rozmiar zmian powstałych na etapie preparatyki karbosili (piroliza) oraz ich obróbki HTT (transport masy krzemionki). Na podstawie otrzymanych wyników strukturalnych stwierdzono, że piroliza acenaftenu oraz acetyloacetonu nie wpłynęła znacząco na zmianę struktury porowatej wyjściowej matrycy krzemionkowej. Natomiast wpływ taki zaobserwowano dla próbki otrzymanej na bazie glukozy. Jak wiadomo, w procesie rozkładu tej substancji wydzielająca się woda stwarza warunki na zachodzenie procesów dekondensacji i rekondensacji krzemionki. Dodatkowa obróbka HTT tej próbki karbosilu spowodowała zmiany zarówno w jej strukturze porowatej jak i w strukturze matrycy krzemionkowej.

Uzupełniających danych dotyczących serii karbosili otrzymanych przy wykorzystaniu acetyloacetonu w charakterze prekursora węglowego (opisanych wyżej) dostarcza publikacja [**H22**]. Przedstawiono tutaj wyniki badań nad wpływem stopnia zawęglenia powierzchni karbosili na charakterystyki warstewek zaadsorbowanej wody. Eksperymenty te zostały przeprowadzone pod kątem potencjalnych zastosowań tego typu materiałów do adsorpcji różnego rodzaju substancji z roztworów wodnych. Badania zostały wykonane metodą termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych (Q-TG). Na podstawie zarejestrowanych zależności ubytku masy wody z powierzchni adsorbentu (wcześniej zaadsorbowanej z fazy gazowej) pod wpływem temperatury stwierdzono, że najwyższe stężenie zaadsorbowanej wody (g/g) (oraz najwyższe stężenie wody silnie związanej) wykazywał wyjściowy żel krzemionkowy, co było oczywiste. Natomiast odłożenie depozytu węglowego na powierzchni krzemionki powodowało zmniejszenie hydrofilowości powierzchni takiego adsorbentu. Chociaż pośród badanej serii karbosili próbka o pośredniej zawartości depozytu węglowego (9,1%) wykazywała największe stężenie zaadsorbowanej wody (g/g) (oraz najwyższe stężenie wody silnie związanej) w stosunku do próbek pozostałych, które zawierały 4 i 14.5% węgla. Na tej podstawie można wnioskować, że właściwości adsorpcyjne adsorbentów złożonych zależą od zawartości depozytu węglowego w badanej próbce ale też od jego morfologii.

Praca [**H15**] dostarcza uzupełniających danych dotyczących wpływu obróbki termicznej i hydrotermicznej na właściwości strukturalne i topografię powierzchni karbosili. Obiektem badań była tutaj seria karbosili otrzymanych na bazie wąskoporowatego żelu krzemionkowego Si-40 i produktów pirolizy acenaftenu. Preparatykę prowadzono w układzie zamkniętym w autoklawie w temperaturze 500°C. Zawartość depozytu węglowego w tej serii

próbek wahała się od około 5 do 22%. Zarówno żel krzemionkowy jak i próbki karbosili zostały poddane obróbce hydrotermicznej w nasyconych parach wody (200°C) i termicznej w atmosferze powietrza (500°C). Na podstawie przeprowadzonych badań przy wykorzystaniu niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej stwierdzono, że procesowi pirolizy acenaftenu w porach wąskoporowatego żelu krzemionkowego towarzyszą zmiany strukturalne w matrycy krzemionkowej powodujące wzrost rozmiaru porów z jednoczesnym spadkiem ich objętości. Depozyt węglowy posiadający dość niską porowatość wypełniał częściowo pory krzemionki. Podczas pirolizy pory ulegały w pewnym stopniu transformacji. Po usunięciu depozytu węglowego z próbek karbosili następował wzrost pola powierzchni właściwej i objętości porów w matrycy krzemionkowej lecz parametry te były niższe w stosunku do parametrów dla wyjściowego żelu krzemionkowego. Obróbka hydrotermiczna karbosili prowadziła do formowania struktury porowatej różniącej się od struktury charakterystycznej dla karbosili wyjściowych. Zmianom tym ulegała także struktura porowata matrycy krzemionkowej. Różnice te dotyczyły zarówno części mikro- jak i mezoporów.

Z moich wcześniejszych doświadczeń nad preparatyką adsorbentów węglowo-mineralnych wiadomym było, że w przypadku użycia niektórych substancji, takich jak dichlorometan, acenaften, acetyloaceton, odłożony depozyt węglowego jest nieporowaty i powoduje obniżenie powierzchni właściwej oraz objętości porów wyjściowej matrycy nieorganicznej, co z punktu widzenia zastosowań adsorpcyjnych jest czynnikiem niekorzystnym. Inne natomiast badania wykazały, że zastosowanie odpowiednich naturalnych prekursorów węglowych, jak np. glukoza, skrobia, celuloza czy też syntetyczne polimery, pozwala uzyskać depozyty węglowe o rozwiniętej strukturze porowatej. W tym jednak przypadku interesującym było zbadanie w jakim stopniu zastosowanie odpowiednich warunków pirolizy (układ otwarty lub zamknięty) wpływa na parametry struktury porowatej karbosili, a także na strukturę matrycy nieorganicznej. Wyniki tego typu badań zostały przedstawione w pracy [**H9**]. Eksperymenty przeprowadzono przy zastosowaniu dwu serii karbosili otrzymanych na bazie mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-100 oraz produktów pirolizy glukozy. Adsorbenty spreparowano w temperaturze 500°C, przy czym jedna seria została przygotowana w warunkach dynamicznych w obrotowym reaktorze, a druga w warunkach statycznych przy użyciu wysokociśnieniowego autoklawu. Zawartość depozytu węglowego w próbkach wahała się w granicach około 5 do 25%. W badaniach wzięto pod uwagę fakt, że w preparatyce metodą dynamiczną wydzielająca się woda jest sukcesywnie usuwana z układu i proces zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym. Natomiast

podczas pirolitycznego rozkładu glukozy w układzie zamkniętym, wydzielająca się woda stwarza warunki do zachodzenia procesów hydrotermalnych. Wówczas, obecna w układzie krzemionka może ulegać procesom hydrolitycznym, co w konsekwencji spowoduje przebudowę jej globularnej struktury. W tych warunkach jest możliwa także modyfikacja części węglowej. Podczas eksperymentów z użyciem autoklawu, we wszystkich przypadkach masa próbki pirolizowanej była tak dobrana tak aby ilość glukozy była taka sama, pomimo, że stosunek glukozy do krzemionki był różny (dla otrzymania próbek o różnej zawartości depozytu węglowego). Zabezpieczało to taką samą ilość wody wydzielającej się wskutek rozkładu glukozy, a więc i takie samo ciśnienie w układzie. Dla porównania, jedną próbkę przygotowano tak aby zabezpieczyć potrójną ilość glukozy i w ten sposób spowodować wykreowanie trzy razy wyższego ciśnienia podczas pirolizy. Dla oszacowania wielkości zmian w strukturze matrycy krzemionkowej spowodowanych podczas procesu pirolizy glukozy, próbki poddano obróbce termicznej w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C, w celu usunięcia depozytu węglowego (odkrycia powierzchni krzemionki). Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że zastosowanie układu zamkniętego pozwala na wyższą wydajność uzyskiwania fazy węglowej z glukozy (około 83-92%) w stosunku do układu otwartego (około 77-80%). Powierzchnia właściwa próbek preparowanych w reaktorze była wyższa od tego parametru dla karbosili otrzymanych w autoklawie. Różnica ta była szczególnie widoczna dla próbki preparowanej w układzie zamkniętym z trzykrotnie większą ilością glukozy w stosunku do pozostałych. Takie wyniki wskazywały na fakt modyfikacji struktury matrycy krzemionkowej pod wpływem cząsteczek wody wydzielającej się podczas rozkładu glukozy. Ponadto, żele krzemionkowe otrzymane po usunięciu depozytu węglowego z próbek otrzymanych w autoklawie posiadały niższe wartości powierzchni właściwej w stosunku do tych spreparowanych w układzie otwartym.

Pewne podsumowanie wyników opisanych powyżej badań przedstawionych w pracach [**H9**, **H15**, **H20**] zostało dokonane w publikacji [**H8**].

1.2 Procesy z udziałem mikrofal (MWT)

1.2a Modyfikacja porowatych żeli krzemionkowych w fazie gazowej i ciekłej

Omówione wcześniej przykłady klasycznego podejścia do prowadzenia procesów hydrotermicznych, przy użyciu autoklawu ogrzewanego w tradycyjnym piecu, wskazują na pewne niedociągnięcia natury technicznej i merytorycznej. Jednym z nich jest wymagany czas nagrzewania autoklawu lub reaktora, tj. dochodzenia do zadanej temperatury. Czas ten

może osiągać różne wartości w zależności od gabarytów autoklawu lub reaktora oraz masy użytego do modyfikacji adsorbentu. W praktyce może to utrudnić, a nawet uniemożliwić dokładne przewidywanie parametrów struktury porowatej modyfikowanej krzemionki. Dodajmy, że właściwy proces hydrotermicznej modyfikacji adsorbentów wymaga na ogół długotrwałego - rzędu od kilku do kilkunastu godzin - wygrzewania w podwyższonych temperaturach (powyżej 100°C) modyfikowanego materiału, co wiąże się z użyciem dużych ilości energii.

Inny problem, jaki pojawia się podczas hydrotermicznej obróbki adsorbentów, to występowanie gradientów temperatury (w początkowym okresie prowadzenia procesu) i różnic w stężeniu wody na różnych wysokościach złoża modyfikowanego materiału [31]. W efekcie tego, można uzyskać materiał heterogeniczny pod względem struktury porowatej. Jak wynika z pracy [31], heterogeniczność rośnie wraz ze wzrostem grubości modyfikowanej warstwy adsorbentu. Biorąc pod uwagę powyżej wskazane mankamenty klasycznej HTT bardzo efektywnym rozwiązaniem okazało się wykorzystanie energii mikrofal. Ta forma energii jest stosowana od lat 50-tych 20 wieku w sprzęcie AGD, w postaci kuchenek mikrofalowych. Zalety korzystania z energii mikrofalowej do wielu syntez organicznych były znane od lat 80-tych, a do nieorganicznych to lata 90-te [32]. Sposób ten umożliwia przeprowadzenie reakcji chemicznych, które nie mogły być prowadzone w tradycyjnych warunkach w tak krótkim czasie lub z tak dużą wydajnością [33,34].

Istnieją pewne wymagania, które muszą być spełnione, aby wykorzystać mikrofale jako źródło energii cieplnej. Najważniejszym jest polarny charakter podgrzewanej substancji, tj. odpowiednia wartość jej stałej dielektrycznej ε', a szczególnie wartość strat dielektrycznych ε''. Im wyższa jest wartość ε'' tym lepsza jest skuteczność transformacji energii mikrofalowej w energię cieplną. Woda jest jedną z polarnych substancji, która ma możliwość transformacji energii mikrofalowej w ciepło. Wartość strat dielektrycznych dla wody wynosi 0,123. Należy zauważyć, że np. dla etanolu i metanolu są to wartości odpowiednio 0,941 i 0,659. Oznacza to, że te substancje są dobrymi mediami grzewczymi przy wykorzystaniu energii mikrofalowej. Podczas działania promieniowania mikrofalowego, proces nagrzewania próbki rozpoczyna się od jej wnętrza, co jest dodatkowym czynnikiem pozwalającym na szybsze osiągnięcie odpowiedniej temperatury i w rezultacie wykreowania bardziej jednorodnej struktury porowatej modyfikowanego materiału.

W pracy [**H3**] zaprezentowane zostały wyniki badań nad wpływem promieniowania mikrofalowego (MWT) na efekty modyfikacji hydrotermicznej mezoporowatego żelu

krzemionkowego Si-60 (S_{BET} ≈ 460 m^2/g, V_{por} ≈ 0,85 cm^3/g). Modyfikacje prowadzono w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym w dwu układach, tj. w warunkach nasyconej pary wodnej oraz pod warstwą cieczy. Procesy prowadzono w różnych okresach czasu (od 5 do 100 minut) i w różnych temperaturach (od 220 do 290^oC). Dla porównania, w analogicznych warunkach przeprowadzono eksperymenty przy użyciu klasycznego autoklawu (HTT). Otrzymane próbki żeli krzemionkowych badano metodą niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, termograwimetrii i spektrofotometrii w podczerwieni. Na podstawie danych strukturalnych wykazano, że obróbka hydrotermiczna żelu krzemionkowego przy użyciu mikrofal (MWT), jako źródła energii cieplnej jest bardziej efektywna w porównaniu do takiego procesu przeprowadzonego w klasycznym autoklawie.
Z uzyskanych danych wynikało, że w przypadku eksperymentów wykonanych przy użyciu mikrofal (MWT) najważniejszymi parametrami wpływającymi na efektywność zachodzących procesów dekondensacji/rekondensacji krzemionki są temperatura i ciśnienie, natomiast temperatura i czas są bardzo ważnymi parametrami determinującymi efekty modyfikacji w klasycznym autoklawie (HTT). Stwierdzono, że nawet krótki czas MWT pozwala na efektywne zachodzenie procesów dekondensacji/rekondensacji krzemionki, zarówno w nasyconych parach wody jak i pod warstwą cieczy. Okazało się, że już po 5 czy 7 minutach prowadzenia procesu MWT powierzchnia właściwa żelu krzemionkowego zmalała z 465 m^2/g do odpowiednio 94 i 88 m^2/g, co było niemożliwe w przypadku klasycznej obróbki HTT. Przy wydłużaniu czasu obróbki hydrotermicznej rozmiar zachodzących zmian zwiększał się. Okazało się także, że szczególnie istotnym parametrem w przypadku MWT jest ciśnienie par modyfikatora. Im wyższe jest ciśnienie w procesie MWT tym głębsze zachodzą zmiany w strukturze porowatej krzemionki. Na przykład, dwie takie same próbki modyfikowane pod warstwą cieczy w ciągu 100 minut, w temperaturze 230^oC lecz jedna przy ciśnieniu 20 Atm, zaś druga 40 Atm, posiadały powierzchnię właściwą odpowiednio 105 i 78 m^2/g. Ponadto, na podstawie analizy kształtu izoterm adsorpcji desorpcji wykazano, że próbki krzemionki modyfikowane przy użyciu mikrofal posiadały bardziej homogeniczną strukturę porowatą aniżeli żele modyfikowane w klasycznym autoklawie. Pętle histerezy na izotermach były węższe i bardziej strome.

Wyniki pomiarów termograwimetrycznych (do 1000^oC) posłużyły do obliczenia całkowitej zawartości grup hydroksylowych w badanych próbkach (według równania de Boera) [35]. Dla próbek modyfikowanych hydrotermicznie (MWT i HTT) otrzymane wartości były dużo wyższe niż dla całkowicie uhydroksylowanego żelu krzemionkowego (4,6 $\mu mol/m^2$). Wynikało to z faktu, że tak modyfikowane próbki oprócz powierzchniowych grup

silanolowych zawierają znaczne ilości wody strukturalnej w szkielecie krzemionki. Jak się okazało, dla próbek modyfikowanych przy wykorzystaniu mikrofal stężenie wody wewnątrzglobularnej (strukturalnej) było wprost proporcjonalne do temperatury modyfikacji (MWT). Natomiast w przypadku próbek modyfikowanych w klasycznym autoklawie te wartości rosły ze wzrostem czasu obróbki (HTT). Uzupełniających informacji dostarczyły dane otrzymane za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni. W tym przypadku stwierdzono, że widma FTIR próbek modyfikowanych w nasyconych parach wody charakteryzują się wyższą intensywnością w stosunku do widm dla próbek modyfikowanych pod warstwą cieczy. Ponadto, pasma próbek traktowanych MWT były wyższe w stosunku do tych, które otrzymano poprzez HTT. Dotyczyło to zarówno pasm w zakresie 3500-3750cm^{-1}, które są związane z występowaniem różnego rodzaju grup silanolowych (izolowanych, sąsiednich i bliźniaczych) oraz wody fizycznie zaadsorbowanej (3400 cm^{-1}), jak też pasma w zakresie 980-1260 cm^{-1} dotyczącego obecności wody międzyglobularnej.

1.2b Modyfikacja MWT adsorbentów węglowo-mineralnych

Z poprzedniego rozdziału wynika, że istnieją różnice w efektach obróbki żeli krzemionkowych w warunkach HTT i MWT. W związku z tym nasuwa się pytanie czy podobne różnice będzie można stwierdzić w przypadku obróbki karbosili, w których występują dwie składowe (węglowa i krzemionkowa) diametralnie różniące się właściwościami. W związku z tym przedmiotem badań prezentowanych w pracy [**H4**] była seria sześciu karbosili otrzymanych na bazie mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-60 i produktów pirolizy dichlorometanu. Zawartość depozytu węglowego w próbkach wahała się od 1,8 do 19%. Wyjściowy żel krzemionkowy jak i karbosile zostały poddane modyfikacji hydrotermicznej w temperaturze 200°C w nasyconych parach wody oraz pod warstwą cieczy, przy wykorzystaniu energii mikrofal (MWT) oraz w klasycznym autoklawie (HTT). Czas modyfikacji HTT wynosił 6 godzin, a MWT - 1 godzina.

Zarówno adsorbenty wyjściowe jak i po modyfikacji zostały zbadane pod względem struktury porowatej z wykorzystaniem danych niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Natomiast z punktu widzenia zastosowań adsorpcyjnych z roztworów wodnych interesującym było zbadanie charakterystyk energetycznych zaadsorbowanych warstewek wody przy wykorzystaniu termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych (Q-TG). Z danych tych obliczono stężenie słabo- i silnie zaadsorbowanej wody oraz energię powierzchniową na granicy adsorbent/woda.

W całkowitej masie wody zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu można wyróżnić wodę silnie związaną z powierzchnią oraz słabo związaną. W zależności od charakteru powierzchni adsorbentu stężenie obydwu rodzajów wody może się zmieniać, przy czym jako wodę silnie związaną przyjmuje się warstewkę monomolekularną najbliżej powierzchni. Natomiast za wodę słabo związaną uważa się wodę wypełniającą pory adsorbentu, bardziej oddaloną od powierzchni, tworzącą grubą wielomolekularną warstwę. Podczas ogrzewania próbki z zaadsorbowaną wodą (Q-TG) w pierwszej kolejności odparowuje woda objętościowo wypełniająca pory adsorbentu (słabo związana), a następnie woda bezpośrednio związana z powierzchnią (silnie związana). Koniecznym warunkiem, który musi być spełniony aby woda mogła odparować w warunkach równowagowych (układ zamknięty) jest równość swobodnej energii Gibbsa wody zaadsorbowanej oraz w fazie gazowej. Woda zaczyna desorbować z powierzchni w momencie (w danej temperaturze) gdy jej swobodna energia Gibbsa stanie się równa energii pary wodnej odpowiadającej tej temperaturze (biorąc pod uwagę zmianę energii swobodnej przejścia fazowego). Ponieważ termodynamiczne funkcje pary wodnej są stabelaryzowane w szerokim zakresie temperatur, zmiany swobodnej energii Gibbsa wody mogą być obliczone według równania $\Delta G = G - G_0 = 0.197(T - T_0)$, gdzie T_0 jest temperaturą standardową. W przypadku pomiarów derywatograficznych jest to temperatura, w której zaczyna się pomiar, zwykle 293K. Tak więc, na podstawie eksperymentalnych danych (Q-TG) zależności ubytku masy w funkcji temperatury $\Delta m_{H2O} = f(T)$ można sporządzić wykres zależności zmian swobodnej energii Gibbsa od stężenia zaadsorbowanej wody $\Delta G = f(C_{H2O})$. Z przebiegu tej zależności można obliczyć całkowitą zmianę energii swobodnej wody zaadsorbowanej na powierzchni oraz zmianę energii swobodnej wody silnie związanej z powierzchnią. Znając powierzchnię właściwą adsorbentu można obliczyć całkowitą energię powierzchniową na granicy faz adsorbent woda oraz energię powierzchniową na granicy faz adsorbent woda silnie związana.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zmiany w strukturze porowatej, zaistniałe wskutek modyfikacji hydrotermicznej są determinowane zawartością depozytu węglowego w próbce karbosilu. Ze wzrostem fazy węglowej uwidacznia się jej ekranujący wpływ utrudniający dostępność cząsteczek wody do części krzemionkowej. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku modyfikacji z użyciem mikrofal (MWT), w przeciwieństwie do próbek modyfikowanych w klasycznym autoklawie, powierzchnia właściwa karbosili z dużą zawartością węgla (ok. 14-19%) wzrasta, a dla adsorbentów mniej zawęglonych obniża się tylko nieznacznie. Należy przypuszczać, że jest to wynikiem

rozwinięcia struktury porowatej fazy węglowej pod wpływem mikrofal. Niektóre źródła podają [36-38], że w takich warunkach węgiel może nagrzewać się do 900°C lub nawet wyżej. Wysoka temperatura i utleniające właściwości przegrzanej wody stwarzają doskonałe warunki do aktywacji (zgazowania) warstwy węglowej. Również wartym podkreślenia jest fakt wzrostu objętości porów po modyfikacji w mikrofalach, zarówno w przypadku wyjściowego żelu krzemionkowego jak i karbosili. Dla niektórych próbek wzrost ten dochodził nawet do 30% w stosunku do adsorbentu przed modyfikacją.

Badania termograwimetryczne (Q-TG) wykazały, że ze wzrostem ilości fazy węglowej w próbkach wyjściowych karbosili następuje spadek stężenia zaadsorbowanej wody. Taka tendencja jest dowodem na zmniejszanie się hydrofilowości adsorbentu złożonego. Hydrotermiczna modyfikacja w nasyconych parach wody, zarówno podczas MWT jak i HTT, generalnie powoduje zmniejszenie stężenia zaadsorbowanej wody. W przypadku próbek modyfikowanych w klasycznym autoklawie może to być związane z obniżeniem ich powierzchni właściwej. Natomiast dla karbosili modyfikowanych w parach nasyconych wody w udziałem mikrofal (gdzie zasadniczo wielkość powierzchni właściwej rośnie) może być efektem redukcji powierzchniowych ugrupowań tlenowych w warstwie węglowej pod wpływem promieniowania mikrofalowego. Tymczasem dla próbek modyfikowanych w mikrofalach pod warstwą cieczy, przy mniejszych zawartościach depozytu węglowego (do 8% węgla) obserwuje się wzrost ich hydrofilowości w stosunku do adsorbentów wyjściowych. Jednakże przy dalszym zwiększaniu grubości warstwy węgla hydrofilowość tych karbosili się zmniejsza. Dla próbek o niższej zawartości depozytu węglowego może to być wskutek większej objętości porów w stosunku do tego parametru dla adsorbentów wyjściowych, a także większy udział (w adsorpcji wody) niepokrytej węglem hydrofilowej części krzemionkowej. W przypadku natomiast karbosili z dużą zawartością węgla może to być spowodowane redukcją tlenowych centrów adsorpcyjnych pod wpływem działania mikrofal [36, 39]. Sytuację taką można wyjaśnić przy założeniu, że podczas działania mikrofal, obecność wody ciekłej wpływa na formowanie się struktury porowatej i na rodzaj centrów aktywnych w warstwie węglowej. Z danych literaturowych wiadomo [39], że obróbka węgli aktywnych za pomocą mikrofal powoduje rozpad tlenowych ugrupowań powierzchniowych oraz wzrost aromatyczności powierzchni.

Na podstawie zależności zmiany energii swobodnej Gibbsa odparowującej wody od jej stężenia w próbce ustalono, że adsorbenty modyfikowane przy użyciu energii mikrofalowej w nasyconych parach wody charakteryzują się niższymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej na granicy adsorbent/woda, a także swobodnej energii

powierzchniowej na granicy faz adsorbent/woda silnie związana w stosunku do tych wartości dla próbek wyjściowych oraz modyfikowanych w klasycznym autoklawie. Należy jednak zauważyć, że w przypadku próbek o niskim stopniu zawęglenia modyfikowanych w mikrofalach pod warstwą cieczy dyskutowane wartości są wyższe. Można przypuszczać, że woda ciekła może odbierać ciepło wytwarzane w węglu (pod wpływem mikrofal) bardziej efektywnie aniżeli para wodna, co może mieć znaczenie podczas procesu kreowania różnych struktur na powierzchni karbosili.

Zaobserwowane zmiany, będące rezultatem obróbki w warunkach hydrotermalnych zostały przez nas wykorzystane do rozwijania struktury mikroporowatej w depozytach węglowych w adsorbentach spreparowanych na bazie osadów ściekowych [**H11**]. Otrzymane karbonizaty o niskiej powierzchni właściwej (około 30 m^2/g) obrabiano hydrotermicznie w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym w temperaturze 200^oC. Dla porównania materiały te poddano aktywacji w reaktorze fluidalnym za pomocą przegrzanej pary wodnej w temperaturze 800^oC. Jak się okazało uzyskane rezultaty były porównywalne. W tych warunkach powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów wzrastała dwu-, trzy-krotnie. Materiały takie preparowaliśmy pod kątem ochrony środowiska, po pierwsze w celu wykorzystania materiałów odpadowych z oczyszczalni ścieków w charakterze tanich surowców do otrzymywania pełnowartościowych adsorbentów, a po drugie z perspektywą ich wykorzystania do usuwania związków refrakcyjnych z wód oraz organicznych związków siarki z paliwa dieslowego. Rezultaty tego typu badań zostały zaprezentowane na Konferencji w Kijowie [40], a także na VII Forum Inżynierii Ekologicznej "Energia Niekonwencjonalna i zagospodarowanie odpadów", Nałęczów 20-22 październik, 2010 oraz opublikowane w formie rozdziału w monografii [**H11**].

1.3 Procesy mechanochemiczne (MChT)

1.3a Wpływ środowiska reakcji i stopnia rozdrobnienia materiału wyjściowego na parametry strukturalne krzemionek modyfikowanych mechanochemicznie.

W pracy [**H25**] zostały przedstawione wyniki badań nad wpływem warunków obróbki mechanochemicznej (MChT) porowatych i nieporowatych krzemionek na zmiany ich parametrów strukturalnych. Założony cel zrealizowano poprzez zastosowanie nieporowatej krzemionki (Aerosil-300) oraz dwu próbek porowatych, z których jedną stanowił handlowy żel krzemionkowy, natomiast drugą był aerożel otrzymany na bazie Aerosilu-300 poprzez

wytłaczanie cylindrycznych granul z jego wodnej zawiesiny. Należy zaznaczyć, że wszystkie próbki posiadały bliskie wartości powierzchni właściwej (około 300 m^2/g) lecz różną objętość porów (1,6 cm^3/g dla aerosilu i 0,9 cm^3/g dla żeli). Próbki krzemionek poddano obróbce mechanochemicznej w młynie planetarnym (300 i 600 obr/min) przy zastosowaniu różnych mediów (powietrze, woda, etanol).

W przypadku mielenia w powietrzu (na sucho), pierwszym widocznym rezultatem obróbki żeli porowatych było całkowite zniszczenie ich granulek i w konsekwencji drastyczne obniżenie powierzchni właściwej (do 120 i 85 m^2/g) oraz objętości porów (do 0,95 i 0,42 cm^3/g). Z uzyskanych danych wynikało, że im większe były obroty podczas mielenia żeli tym głębsze nastąpiły zmiany w ich strukturze. Natomiast wskutek obróbki mechanochemicznej aerosilu nastąpiło znaczne zagęszczenie jego nanocząstek i w konsekwencji wzrost gęstości nasypowej tego materiału o jeden rząd (z 0,036 do 0,373 g/cm^3). Również nastąpiło w tym przypadku pewne obniżenie powierzchni właściwej z 300 m^2/g do około 200 i 175 m^2/g, odpowiednio przy 300 i 600 obr/min.

Obróbka mechanochemiczna wodnych suspensji, w przypadku krzemionek porowatych spowodowała nieznaczne obniżenie powierzchni właściwej (do 270 i 225 m^2/g) bez wyraźnej zmiany objętości porów. Podobne rezultaty uzyskano poprzez mielenie etanolowej suspensji żeli porowatych. Natomiast w przypadku mechanochemicznej obróbki (MChT) wodnych i etanolowych suspensji aerosilu nastąpiło uformowanie porowatego materiału krzemionkowego o strukturze podobnej do aerożelu. Mielenie w wodzie spowodowało wykreowanie struktury mezoporowatej, a w etanolu - makro-mezoporowatej. W przypadku obróbki w etanolu została stwierdzona także częściowa estryfikacja powierzchni krzemionki.

Próbki wyjściowe i modyfikowane badano przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Na podstawie otrzymanych widm można było wnioskować, że po obróbce MChT nastąpiły zauważalne zmiany w charakterze powierzchni otrzymanych krzemionek. Tak więc, pasmo odpowiadające drganiom izolowanych grup silanolowych zarejestrowane dla próbki wyjściowej przy 3744 cm^{-1} zostało przesunięte do około 3739 cm^{-1} dla próbki obrabianej MChT w środowisku wodnym. Tymczasem dla krzemionek mielonych w powietrzu to pasmo znikało lub było przesunięte do wartości 3632 cm^{-1}. Również pasmo odpowiadające drganiom grup Si-OH zostało przesunięte od wartości 972 cm^{-1} dla krzemionki wyjściowej do 950 cm^{-1} dla próbki mielonej w powietrzu przy 600 obr/min. Ponadto, zauważyć można było wzrost intensywności pasm w zakresie 1300-400 cm^{-1}, zarówno dla próbek po mieleniu w wodzie jak i w powietrzu. Chodziło tu szczególnie o pasma w pobliżu 1085 cm^{-1} oraz 800 cm^{-1}, które pochodzą odpowiednio od asymetrycznych i

symetrycznych drgań walencyjnych wiązań Si-O. Można zatem stwierdzić, że obróbka mechanochemiczna może być przyczyną istotnych zmian zarówno w strukturze geometrycznej jak i chemii powierzchni krzemionki.

2. Preparatyka prekursorów katalizatorów w warunkach hydrotermalnych poprzez zastosowanie metody klasycznej (HTT), mikrofalowej (MWT) i mechanochemicznej (MChT)

2.1 Wpływ obróbki wstępnej prekursora wanadowego i rodzaju dostarczonej do układu energii na tworzenie różnych faz fosforanów wanadu (VPO) w warunkach solwotermalnych.

Problemy dotyczące preparatyki efektywnych katalizatorów heterogenicznych do prowadzenia wielu procesów technologicznych są wciąż aktualne. Fosforany wanadu (VPO), od czasu ich odkrycia przez Bergmana i Frisha w 1966 roku, są szeroko stosowane jako katalizatory utleniania węglowodorów. Na przykład pirofosforan wanadylu ($(VO)_2P_2O_7$) jest komercyjnie wykorzystywany do produkcji bezwodnika maleinowego z n-butanu [41]. VPO znalazły także zastosowanie w charakterze matryc do baterii litowych [42,43]. Prekursorem aktywnej fazy VPO jest półwodzian wodorofosforanu wanadylu $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (VHP). Należy on do związków o ogólnym wzorze $Me^{IV}(HPO_4)_2$, które są typowymi wymieniaczami jonowymi [44, 45].

Według tradycyjnych metod syntezy wodorofosforanów wanadylu (VHP) reakcje prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym (n-butanol lub mieszanina alkoholu benzylowego i izobutanolu, itp.), a w charakterze reduktora wanadu (z V^{+5} do V^{+4}) stosuje się substancje organiczne np. kwas szczawiowy [42,46,47]. Proces taki jest prowadzony w kolbie z chłodnicą zwrotną przez około 20 godzin (temperatura około117^oC). W literaturze znane są doniesienia dotyczące preparatyki fosforanów wanadylu w autoklawie, w środowisku organicznym (synteza solvotermalna, STS) [48, 49]. Dlatego też z naukowego i praktycznego punktu widzenia interesującym było zbadanie możliwości otrzymywania faz VHP w układzie pięciotlenek wanadu/kwas fosforowy/organiczne medium, w warunkach wysokiego ciśnienia (autoklaw) lecz także przy wykorzystaniu energii mikrofalowej.

W pracy [**H27**] przedstawiono wyniki bardziej szczegółowych badań nad wykorzystaniem procesów wysokociśnieniowych (solwotermalnych) do preparatyki fosforanów wanadylu, przy wykorzystaniu klasycznego autoklawu oraz reaktora

mikrofalowego. Procesy prowadzono w temperaturze 130-200°C. Mieszanina reakcyjna składała się z pięciotlenku wanadu, kwasu ortofosforowego i rozpuszczalnika organicznego (n-butanol lub aceton). W charakterze czynnika redukującego zastosowano różne substancje organiczne, tj. kwasy, w tym: szczawiowy, cytrynowy, mlekowy, salicylowy oraz alkohole, w tym: benzylowy, gliceryna i 1,4-butanediol. Jako źródło wanadu użyto tutaj handlowy V_2O_5 oraz dwie próbki wstępnie obrabiane w różny sposób. Jednym ze sposobów była obróbka mechanochemiczna handlowego pięciotlenku wanadu (700 obr/min, 30 i 60 min). Natomiast druga metoda polegała na otrzymaniu V_2O_5 poprzez wytrącenie żelu z roztworu NH_4VO_3 zakwaszonego kwasem azotowym, starzenie, odmycie i wysuszenie. Tak otrzymany V_2O_5 był następnie poddany obróbce wysokociśnieniowej w autoklawie (175°C, 72 godziny) w mieszaninie z alkoholem poliwinylowym.

Otrzymane próbki VHP poddano badaniom dyfrakcji rentgenowskiej oraz katalitycznym. Na podstawie otrzymanych wyników badań wykazano, że podczas preparatyki w autoklawie, faza wodorofosforanu wanadylu (VHP) powstaje dopiero po 7-10 godzinach obróbki. Zastosowanie reaktora mikrofalowego skraca czas do 2 godzin. Zaobserwowano, że w zależności od warunków preparatyki (rodzaj reduktora, temperatura procesu, rodzaj środowiska reakcji) otrzymane preparaty miały różne zabarwienia, m.in. niebieskie, zielone lub pośrednie. Wykazano, że możliwe jest powstawanie fazy VHP bez dodatku reduktora jeśli wyjściowy V_2O_5 zostanie poddany wstępnej obróbce mechanochemicznej lub wysokociśnieniowej w autoklawie z alkoholem poliwinylowym. Stwierdzono ponadto, że takie parametry fizykochemiczne jak struktura krystalograficzna, pole powierzchni właściwej, kwasowość i inne charakterystyki mogą być regulowane poprzez zmianę warunków preparatyki (temperatura, czas, rodzaj reduktora, rodzaj rozpuszczalnika).

Z obrazów uzyskanych metodą mikroskopii elektronowej SEM wynikało, że morfologia kryształów zawierających fazę VHP otrzymanych w warunkach solwotermalnych jest bardzo podobna do morfologii próbek otrzymanych metodą konwencjonalną. Są to polikryształy w kształcie róż, złożone z pojedynczych kryształów przypominających płatki. Natomiast polikryształy próbek VHP otrzymanych na bazie V_2O_5 uprzednio poddanego obróbce w autoklawie w środowisku alkoholu poliwinylowego składają się z prętów, które również tworzą formy przypominające kwiat róży.

Inne badania wykazały, że właściwości katalityczne preparowanych faz VHP w reakcji utleniania n-butanu do bezwodnika maleinowego zależą m.in. od wstępnej obróbki pięciotlenku wanadu, rodzaju czynnika redukującego, preferencyjnej orientacji płaszczyzn krystalograficznych i morfologii powierzchni. Preparaty otrzymane w warunkach

solwotermalnych wykazywały wysoką katalityczną aktywność. Na szczególną uwagę zasługuje próbka otrzymana w warunkach solwotermalnych (170°C, 7 godzin) bez substancji redukującej, na bazie obrabianego mechanochemicznie V_2O_5. W tym przypadku konwersja n-butanu do bezwodnika maleinowego osiągała 92% [**H27**].

W publikacji [**H24**] zaprezentowane zostały wyniki systematycznych badań nad otrzymywaniem półwodnego fosforanu wanadylu (VHP) poprzez reakcje w ciele stałym, przy wykorzystaniu procesów solwotermalnych (układ zamknięty). Jako źródło fosforu zastosowano wodorofosforan diamonu $(NH_4)_2HPO_4$, natomiast w charakterze źródła wanadu użyto trzech substancji, tj. V_2O_5, VO_2 i NH_4VO_3. Odpowiednio dobrane mieszaniny $(NH_4)_2HPO_4$ z V_2O_5, VO_2 lub NH_4VO_3 poddawane były obróbce termicznej w autoklawie w temperaturze 300-400°C przez okres 3 godzin. W zastosowanych warunkach podczas podgrzewania układu wydzielający się amoniak powodował wzrost ciśnienia, a także był czynnikiem pełniącym rolę reduktora wanadu do niższych stopni utlenienia. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że w tych warunkach (solwotermalnych) powstają różne fazy wanadowo-fosforanowe, a między innymi oczekiwana faza VHP oraz pirofosforan amonowo-wanadylowy (AVPP). Otrzymane substancje charakteryzowały się wystarczająco dobrymi właściwościami powierzchniowymi (kwasowość) oraz wielkością kryształów (nanorozmiary). Jednakże dla otrzymania czystych faz VHP i AVPP przy zastosowaniu prezentowanej metody potrzebne są dodatkowe badania.

2.2 Powierzchnia węgla jako czynnik redukujący w tworzeniu fazy VPO

2.2.a Zastosowanie adsorbentów węglowo-mineralnych jako nośników katalizatorów VPO

Fosforany wanadu (IV), same w sobie posiadają bardzo słabo rozwiniętą strukturę porowatą. Dlatego też dla bardziej efektywnego ich wykorzystania w procesach katalitycznych korzystne jest odłożenie ich na porowatym materiale. Z doniesień literaturowych [47,48, 50-56] jest wiadomo, że większość katalizatorów VPO syntezuje się na powierzchni różnego rodzaju nośników, w warunkach podobnych jak opisano powyżej, tj. w środowisku organicznym. Jednakże otrzymane produkty odbiegają jakością od produktu docelowego. Jednym z możliwych nośników aktywnej fazy VPO mogą być adsorbenty węglowe. Zastosowanie tego typu materiałów pozwalałoby na syntezę faz VPO w roztworze wodnym gdyż powierzchniowe atomy węgla mogą pełnić funkcję reduktora V^{+5} do V^{+4}. Ze

względów ekologicznych zastąpienie rozpuszczalnika organicznego wodą wydaje się być bardzo pożądane.

W publikacji [**H14**] podjęto próbę preparatyki aktywnych faz VPO na powierzchni adsorbentów węglowo-mineralnych spreparowanych na bazie dwu typów krzemionki, tj. nieporowatego Aerosilu-200 ($S_{BET} \approx 200$ m^2/g) oraz porowatego żelu Sipernat 50 ($S_{BET} \approx 500$ m^2/g) oraz produktów pirolizy skrobi. Zawartość depozytu węglowego w próbkach karbosili wahała się od około 8 do 34%, natomiast powierzchnia właściwa, w zależności od rodzaju krzemionki oraz zawartości węgla mieściła się w granicach 245-360 m^2/g.

Preparatykę VPO prowadzono w warunkach hydrotermalnych przy zastosowaniu klasycznego autoklawu oraz reaktora mikrofalowego. Jako źródło wanadu i fosforu użyto handlowy V_2O_5 oraz 85% H_3PO_4. Stosunek P/V w mieszaninie reakcyjnej wynosił 1,5. Dla zapewnienia warunków hydrotermalnych, na dno autoklawu (reaktora) wprowadzano 5 ml wody. Ilość adsorbentu użytego jako nośnik obliczono tak aby stężenie aktywnej fazy w przeliczeniu na VHP wynosiło 10-35% w/w. Procesy syntezy prowadzono w zakresie temperatur 175-240^oC, w czasie 6 godzin (autoklaw) i 0,5-1 godziny (reaktor mikrofalowy). Dla porównania spreparowano też próbki na bazie wyjściowych krzemionek, z tym że w tym przypadku dodano kwasu cytrynowego w charakterze reduktora. Wszystkie preparaty po syntezie odmywano od produktów reakcji i suszono w 110^oC. Otrzymane próbki poddano badaniom strukturalnym (N_2), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), termicznym (TG, DTA) i mikroskopowym (SEM).

Analiza parametrów strukturalnych obliczonych z danych adsorpcji azotu wykazała, że po odłożeniu aktywnej fazy VPO na powierzchni żelu krzemionkowego oraz porowatych karbosili, zmniejszeniu uległa zarówno powierzchnia właściwa jak i objętość porów. Natomiast po syntezie VPO na adsorbentach nieporowatych otrzymane próbki posiadały niższą powierzchnię właściwą w stosunku do materiałów wyjściowych lecz ponad rząd wielkości wyższą porowatość (z 0,03 do 0,45cm^3/g)

Zawartość zdeponowanej aktywnej fazy VPO określano z danych derywatograficznych (TG, DTA) przy założeniu, że podczas syntezy zawartość depozytu węglowego nie uległa zmianie. Okazało się, że niezależnie od zawartości węgla w próbce karbosilu stężenie osadzonej fazy VPO odpowiadało zawartości wanadu i fosforu w mieszaninie reakcyjnej. Dane TG, DTA posłużyły także do oceny stabilności termicznej depozytu węglowego karbosilu po odłożeniu fazy VPO. Jest to bardzo ważny parametr, biorąc pod uwagę warunki w jakich prowadzi się katalityczne utlenianie n-butanu do bezwodnika maleinowego (300-400^oC; 1,5-3% vol/vol n-butanu w powietrzu). Okazało się,

że początek krzywej DTA odpowiadający procesowi spalania węgla dla próbki karbosilu z osadzoną aktywną fazą jest przesunięty o około 30°C w stosunku do tego parametru dla adsorbentu wyjściowego i w niektórych przypadkach odpowiada temperaturze 400-410°C.

Z danych XRD wynikało, że synteza na bazie czystej krzemionki prowadzi do tworzenia różnych faz wanadowo-fosforanowych (VPO) z niewielką zawartością fazy VHP. Niektóre fazy zawierały też wanad na piątym stopniu utlenienia. Natomiast na powierzchni wszystkich karbosili powstała jednofazowa warstwa VHP. W przypadku modyfikacji w mikrofalach (MWT) już 0,5-1 godziny wystarczyło do zajścia reakcji. Tymczasem dla syntez w autoklawie (HTT) wymagany czas nie może być krótszy niż 6 godzin.

Analiza zdjęć SEM wykazała, że krystality fazy VHP utworzonej na powierzchni karbosili porowatych posiadają kształt prętów o grubości 1-2 μm i długości 10-20 μm. Widać było tutaj także, że nie cała powierzchnia adsorbentu jest pokryta aktywną fazą. Natomiast fazy VHP osadzone na powierzchni nieporowatych karbosili posiadały regularnie ułożone krystality w formie cegiełek o krawędziach 5-15 μm. Reasumując, kształt krystalitów wanadowo-fosforanowych uformowanych na powierzchni karbosili różnił się od kształtu dla faz objętościowych, które przybierają kształt rozetek (róż). Ponieważ na powierzchni czystych krzemionek znajdowała się mieszanina różnych faz VPO więc trudno było określić kształt ich kryształów.

2.2.b Zastosowanie węgli aktywnych jako nośników katalizatorów VPO

Przy zastosowaniu węgli aktywnych jako nośników aktywnych faz VPO należało oczekiwać, że zarówno struktura porowata podłoża jak i chemia powierzchni będzie wywierać wpływ na efektywność spreparowanego katalizatora. W pracy [**H6**] przedstawiono wyniki badań dotyczących modyfikacji parametrów strukturalnych i powierzchniowych węgli aktywnych przy zastosowaniu obróbki hydrotermicznej. Przedmiotem badań były węgle otrzymane na bazie surowców naturalnych (pestki śliwek) oraz węgiel syntetyczny. Eksperymenty prowadzono w klasycznym autoklawie w nasyconych parach wody lub nadtlenku wodoru (10-50%). Temperatura obróbki wynosiła 250 lub 350°C. Na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu stwierdzono, że obróbka HTT węgla aktywnego z surowca naturalnego, niezależnie od rodzaju modyfikatora, powoduje niewielki spadek zarówno powierzchni właściwej jak i objętości porów. Wyższe stężenie H_2O_2 wpływa na wzmożoną destrukcję mikroporów do mezoporów wskutek zgazowania ich ścianek. Natomiast większe zmiany w strukturze porowatej stwierdzono w przypadku węgla

syntetycznego. Zauważono, że wzrost stężenia nadtlenku wodoru oraz podniesienie temperatury HTT wpływa na rozwinięcie struktury porowatej, co przejawiało się we wzroście zarówno powierzchni właściwej jak i objętości porów. Na podstawie otrzymanych wyników badań adsorpcyjnych (woda, amoniak) wykazano, że obróbka hydrotermiczna węgli w klasycznym autoklawie powoduje znaczny wzrost stężenia powierzchniowych ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym, zwiększając w ten sposób pojemność sorpcyjną w odniesieniu do wody i amoniaku. Z otrzymanych danych wynikało, że wyższe stężenie nadtlenku wodoru intensyfikuje proces kreowania tlenowych ugrupowań węglowych. Natomiast podniesienie temperatury o 100°C (do 350°C) powodowało spadek stężenia tych grup. W prezentowanej pracy wykazano także, że węgle modyfikowane HTT w autoklawie charakteryzują się mniejszą heterogenicznością powierzchni.

Interesujących danych dotyczących zastosowania adsorbentów węglowych jako nośników fazy VPO dostarcza praca [**H2]**. Badaniom poddano trzy rodzaje węgli aktywnych (otrzymanych na bazie pestek), różniących się strukturą porowatą (S_{BET} = 952, 1120 i 1873 m^2/g). Wyjściowe próbki węgli poddano utlenieniu za pomocą wodnych roztworów H_2O_2 (30 i 50%), w temperaturze 200 lub 350°C przy użyciu klasycznego autoklawu lub reaktora mikrofalowego. Celem, takiej obróbki węgli było spowodowanie zmian zarówno w ich strukturze porowatej jak i w chemii powierzchni.

Syntezę faz VPO prowadzono na powierzchni węgli wyjściowych oraz modyfikowanych. Procesy prowadzono w środowisku wodnym pod wysokim ciśnieniem przy użyciu klasycznego autoklawu (HTS) oraz reaktora mikrofalowego (MWS). Szczególną uwagę zwrócono na optymalizację warunków syntezy w celu uzyskania wysokiej wydajności katalizatora jak też jego dobrej krystaliczności. W charakterze prekursora wanadu zastosowano V_2O_5 oraz nasycony roztwór wodny NH_4VO_3 (0,3 M) w temp. 90°C. Natomiast H_3PO_4 (85%) użyto jako źródło fosforu. Stosunek P/V wynosił 1,5. Ilość nośnika (węgiel) wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej dobierano tak aby stężenie zdeponowanej aktywnej fazy wynosiło 10-35% w przeliczeniu na VHP. Procesy syntezy VPO prowadzono w temperaturze 150 lub 175°C, przez okres 6 godzin, w przypadku użycia klasycznego autoklawu (HTS) lub 1 godziny gdy użyto reaktora mikrofalowego (MWS). Otrzymane preparaty odmywano wodą od substancji niezwiązanych z powierzchnią, a następnie suszono. Zawartość powstałej fazy VPO określano z danych termograwimetrycznych. Obliczenia wykonywano przy założeniu, że podczas syntezy aktywnej fazy w środowisku kwaśnym nie

zmienia się zawartość popiołu w próbce nośnika gdyż adsorbenty węglowe przed użyciem były wcześniej traktowane stężonym metanolowym roztworem kwasu solnego.

Na podstawie otrzymanych wyników adsorpcyjnych (N_2) stwierdzono, że utworzona faza VPO na powierzchni węgli odkłada się w ich porach powodując w ten sposób zmniejszenie powierzchni właściwej i objętości porów.

Badania wykonane metodą XRD wykazały, że fazy VPO zsyntezowane w temperaturze 150^oC na powierzchni wyjściowych węgli aktywnych, przy użyciu V_2O_5 jako prekursora wanadu, zarówno przy wykorzystaniu klasycznego autoklawu (HTS) jak i reaktora mikrofalowego (MWS) posiadały strukturę amorficzną. Natomiast na węglach utlenionych utworzone fazy VHP charakteryzowały się dość dobrą krystalicznością. Podniesienie temperatury syntezy do 175^oC sprzyjało tworzeniu aktywnej fazy VHP zarówno na węglach wyjściowych jak i na utlenionych. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że stopień krystaliczności preparatów utworzonych w reaktorze mikrofalowym był wyższy.

Bardzo nieoczekiwane rezultaty zostały uzyskane przy zastosowaniu roztworu NH_4VO_3 w charakterze źródła wanadu. Dane XRD wskazywały na utworzenie pirofosforanu amonowo-wanadowego $NH_4VP_2O_7$, w którym wanad znajduje się na +3 stopniu utlenienia. Obecność tej fazy została stwierdzona zarówno na powierzchni węgla wyjściowego jak i utlenionego, przy czym intensywność refleksów fazy utworzonej na węglu utlenionym była dużo wyższa. Fakt silnej redukcji wanadu przy użyciu NH_4VO_3 w porównaniu do V_2O_5 można wyjaśnić lepszym kontaktem z powierzchnią substancji rozpuszczonej aniżeli stałej fazy V_2O_5 i węgla. Z danych derywatograficznych wynikało również, że w tym przypadku stabilność termiczna preparatu otrzymanego na bazie węgla utlenionego była wyższa o 50^oC w stosunku do węgla wyjściowego. Wysoka wytrzymałość termiczna tej próbki mogła wynikać z faktu, że faza utworzona z NH_4VO_3 stanowiła bardziej homogeniczną warstwę na powierzchni, lepiej ekranującą węgiel przed działaniem tlenu podczas ogrzewania. Należy zauważyć, że mieszana faza pirofosforanu amonowo-wanadowego, jest jednym z katalizatorów oksydacyjnej amonolizy węglowodorów. Można zatem powiedzieć, że w tym przypadku została zsyntezowana nowa faza osadzona na nośniku węglowym charakteryzującym się rozwiniętą strukturą porowatą.

Z analizy zdjęć SEM wynikało, że morfologia depozytów VPO była niejednolita i składała się z pojedynczych kryształów i ich agregatów. Stopień pokrycia powierzchni, wielkość i forma krystalitów zależała od rodzaju, stopnia utlenienia i struktury porowatej nośnika węglowego. Na wyjściowym węglu aktywnym krystality posiadały kształt rozetek o dość dużych rozmiarach (około 20 μm). Natomiast na powierzchni utlenionej, stopień

pokrycia był większy i krystality aktywnej fazy układały się w pęczki złożone z agregatów o grubości 1µm i długości 15-25 µm. Na podwójnie utlenionym węglu krystality VPO posiadały prawie cylindryczną formę o długości 3-5 µm i średnicy 0,5-1 µm. Z przedstawionych danych wynika, że morfologia krystalitów faz VPO zdeponowanych na nośniku różni się od ich form objętościowych.

2.3 Wpływ obróbki mechanicznej i rodzaju środowiska reakcji na właściwości powierzchniowe fosforanów wanadu domieszkowanych Bi, Zr i Mo

W pracy [**H28**] podjęto próbę modyfikacji właściwości powierzchniowych, strukturalnych oraz elektrokinetycznych faz wanadowo-fosforanowych (VHP) poprzez domieszkowanie bizmutem, cyrkonem i molibdenem oraz obróbkę mechanochemiczną w powietrzu, wodzie i etanolu. Preparatykę czystych i domieszkowanych metalami fosforanów wanadu prowadzono metodą konwencjonalną, poprzez ogrzewanie w 117°C pod chłodnicą zwrotną mieszaniny odpowiednich tlenków, kwasu fosforowego, n-butanolu oraz kwasu szczawiowego w charakterze reduktora wanadu. Otrzymane próbki badano pod względem składu fazowego, stopnia krystaliczności utworzonych faz VHP, a także ich termicznej stabilności. Z punktu widzenia zastosowań w adsorpcji metali ciężkich w środowisku wodnym przeprowadzono eksperymenty elektrokinetyczne dotyczące wpływu obecności jonów niklu na wartość potencjału zeta przy różnym pH oraz sile jonowej roztworu.

Na podstawie otrzymanych wyników badań ustalono, że obróbka mechanochemiczna próbek VPO wpływa na ich właściwości powierzchniowe. Stwierdzono, że mielenie na sucho (w powietrzu) powoduje znaczną destrukcję struktury krystalograficznej wyjściowych próbek powodując ich amorfizację. Tak modyfikowane próbki pozostawały nieporowate. Natomiast podczas mielenia w suspensji wodnej i etanolowej nie zmieniał się skład fazowy obrabianego materiału. Jednakże w tym przypadku następowały zauważalne zmiany w preferencyjnej orientacji głównych płaszczyzn krystalograficznych fazy VHP (001 i 220). Mianowicie, na widmach XRD tych próbek zaobserwowano ostry wzrost intensywności refleksu pochodzącego od płaszczyzn podstawowych (I_{001}). Warto przypomnieć, że fazy VHP z preferencyjną orientacją płaszczyzn bocznych (220) mogą być stosowane w procesach częściowego utleniania węglowodorów, natomiast te z preferencyjną orientacją płaszczyzn podstawowych (001) są bardziej perspektywiczne w zastosowaniu do ich utleniającego odwodornienia.

Z badań elektrokinetycznych wynikało, że potencjał zeta (ζ) dla wszystkich badanych próbek z bizmutem, w badanym zakresie pH (2-9), przy sile jonowej 0,001 mol/dm^3 NaCl i stężeniu niklu 0,0001 mol/dm^3, posiadał wartość ujemną i zmniejszał się ze wzrostem alkaliczności roztworu. Zależność ta posiadała minimum przy pH=5,5, a następnie rosła. Nieco inny przebieg miały tego typu zależności w przypadku pozostałych preparatów. Dla wyjściowej próbki z cyrkonem krzywa zależności ζ = f(pH) nie posiadała minimum, pozostałe natomiast charakteryzowały się tylko lekkim minimum przy pH≈5,5. Na podstawie otrzymanych wyników wynikało, że obecność jonów niklu o stężeniu 0,0001 mol/dm^3 nie powoduje przeładowania warstwy dyfuzyjnej.

2.4 Zastosowanie metody mechanochemicznej (MChT) w preparatyce prekursorów katalizatorów wanadowo-molibdenowych (V-Mo-O)

Mieszane tlenki wanadu i molibdenu o różnych proporcjach składników indywidualnych należą do grupy podstawowych katalizatorów reakcji częściowego utleniania oraz utleniającego odwodorniania węglowodorów. [57-60]. Na szczególną uwagę zasługują układy mieszane, zawierające 20-30% tlenku molibdenu, które mogą być użyte, m.in. do selektywnego utleniania metanolu do formaldehydu czy też benzenu do bezwodnika maleinowego. Aktywność tego typu katalizatorów związana jest z tworzeniem stałych roztworów poprzez podstawienie wanadu przez molibden w V_2O_5 [58, 61-63]. Mieszane tlenki o wyżej wspomnianym składzie dzięki ich wysokiej elektroprzewodności [58, 62] są także stosowane jako materiały katodowe w elektrochemicznych źródłach prądu [64]. Wspomniany stały roztwór (faza α) o ogólnym wzorze $(V_{1-x}Mo_x)_2O_5$, $(90<x\leq 0,3)$ jest zwykle otrzymywany poprzez wygrzewanie mieszaniny odpowiednich tlenków w atmosferze powietrza (aż do 650°C lub wyżej) [63]. Innym sposobem pozwalającym na otrzymanie tego typu katalizatorów jest odparowanie wodnych roztworów soli amonowych molibdenu i wanadu z następującym po tym rozkładem termicznym tak otrzymanych produktów [65].

Biorąc pod uwagę złożoność przemian zachodzących w układzie V-Mo-O interesującym było zastosowanie niekonwencjonalnych metod syntezy przy użyciu obróbki mechanochemicznej stałych substratów. Należy odnotować, że tego typu podejście do preparatyki wieloskładnikowych katalizatorów wanadowo-molibdenowych było przedmiotem prac wielu autorów lecz publikacje te dotyczyły mieszanin zawierających mniej niż 50% tlenku wanadu, a ponadto eksperymenty te były prowadzone na sucho (w powietrzu) [63, 65]. Dlatego też w pracy [**H12**] przedstawiono wyniki systematycznych badań dotyczących

preparatyki mieszanych tlenków wanadowo-molibdenowych przy użyciu metody mechanochemicznej, w różnej atmosferze (powietrza, wody i etanolu). Jako źródła wanadu i molibdenu użyto odpowiednio V_2O_5 oraz $(NH_4)_2Mo_2O_7$ (dimolibdenian amonowy, ADM) o stosunku V:Mo = 0,7:0,3. Obróbkę mechanochemiczną (MChT) prowadzono w młynie planetarnym w czasie 60, 120, 240 lub 360 minut. Podczas eksperymentów w atmosferze wody lub etanolu stosunek masy mielonych substancji do cieczy wynosił 0,1. Dla porównania otrzymanych wyników badań i ułatwienia ich interpretacji modyfikacje MChT prowadzono również dla składników indywidualnych, tj. V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$. Spreparowane próbki poddano badaniom TG, DTA oraz XRD. Na podstawie otrzymanych wyników badań wykazano, że mechanochemiczna obróbka samego ADM w powietrzu i etanolu nie powoduje zmian w składzie fazowym tej substancji. Natomiast MChT w wodzie prowadzi do jego uwodnienia i utworzenia w ten sposób 4-wodnego paramolibdenianu amonu.

Badania XRD mechanochemicznie obrabianego czystego V_2O_5 w powietrzu i etanolu wskazywały na pewną amorfizację tej substancji (obniżenie intensywności charakterystycznych refleksów) w stosunku do materiału wyjściowego. Natomiast dla V_2O_5 obrabianego MChT w wodzie stwierdzone zostało zwiększenie odległości międzypłaszczyznowych w jego strukturze krystalograficznej, co wskazywało na interkalację cząsteczek wody do przestrzeni międzywarstwowych (woda strukturalna). Dane te zostały potwierdzone wynikami uzyskanymi z termograwimetrii (TG, DTA). Stwierdzono w tym przypadku uwalnianie wody z próbki do temperatury 200^oC (woda fizycznie zaadsorbowana), a także w zakresie wyższych temperatur, tj. 315-390^oC, co świadczyło o jej silnym związaniu ze strukturą V_2O_5. Jest to istotny fakt jeśli weźmie się pod uwagę brak reaktywności krystalicznego V_2O_5 z wodą w zwykłych warunkach.

Natomiast w przypadku próbek spreparowanych poprzez wysokoenergetyczne mielenie mieszaniny V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ w atmosferze powietrza, otrzymane widma XRD wskazywały na obecność pasm odpowiadających składnikom indywidualnym. Świadczy to o niecałkowitym rozkładzie amonowej soli molibdenu oraz braku przejść fazowych w V_2O_5. Jednakże można było zaobserwować pewne różnice w intensywności zasadniczych refleksów pochodzących od płaszczyzn krystalograficznych V_2O_5 (010 i 110). Dla wyjściowego tlenku wanadu intensywność refleksu od płaszczyzny podstawowej 010 (V=O) była bardzo wysoka i stosunek intensywności obydwu zasadniczych refleksów I_{010}/I_{110} wynosił 3,85. Po 60 minutach obróbki mechnochemicznej w powietrzu, ten parametr zmniejszył się do 0,95, a po 120 wynosił już tylko 0,72. Na tej podstawie można było wyciągnąć wniosek, że wskutek mielenia mieszaniny w powietrzu zmniejsza się zawartość podstawowych płaszczyzn

wanadylowych (010). Również w przypadku $(NH_4)_2Mo_2O_7$ można było zaobserwować zmniejszanie się intensywności pasm dla próbki obrabianej mechanochemicznie, w stosunku do próbki wyjściowej. Obserwowane różnice w charakterze widm XRD dla próbek wyjściowych i modyfikowanych MChT wskazywały na zachodzenie procesów wzajemnej interkalacji składników mieszaniny. Zmiany w strukturze krystalicznej V_2O_5 podczas mielenia mieszaniny w powietrzu mogły być spowodowane obecnością cząsteczek amoniaku i wody wydzielających się podczas rozkładu dimolibdenianu amonu. Natomiast w przypadku obróbki mechanochemicznej mieszaniny V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ w etanolu, z jednej strony można było zaobserwować efekty podobne do tych uzyskanych wskutek modyfikacji w powietrzu, z drugiej zaś stwierdzona została częściowa redukcja molibdenu (pod wpływem alkoholu) i utworzenie faz $MoO_{2,8}$ i χ-Mo_80_{23}.

Interesujące rezultaty zostały otrzymane w przypadku aktywacji mechanochemiczej mieszaniny V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ w środowisku wodnym, a szczególnie przy wydłużonym czasie mielenia (240 i 360 minut). Na widmach XRD tak otrzymanych próbek można było zauważyć brak refleksów pochodzących od wyjściowego V_2O_5 i pojawienie się nowych pików odpowiadających tlenkom wanadu i molibdenu zawierającym amoniak, o wzorach $(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot 1{,}5H_2O$ oraz $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$, jak też związek o wzorze $HMoO_3\cdot 2H_2O$.

Godnym uwagi było też to, że dyfraktogramy próbek otrzymanych poprzez obróbkę MChT mieszaniny V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ (w środowisku wodnym) przedstawiały refleksy, odpowiadające znacznie zwiększonym odległościom międzywarstwowym (w niektórych przypadkach podwójnie) w porównaniu do regularnej siatki krystalograficznej V_2O_5. Jak zostało wspomniane wcześniej, V_2O_5 wskutek aktywacji MChT jest zdolny do reagowania z wodą. W tych warunkach powstają wodne kompleksy kwasów poliwanadowych $H_2V_{12}O_{31}\cdot nH_2O$ [67]. Obecność chemicznie związanej wody została potwierdzona także badaniami w podczerwieni, gdyż w widmach FTIR zarejestrowano pasma absorpcji przy 1640 i 3600 cm^{-1}. Zgodnie z danymi literaturowymi [68,69] w laminarnym modelu struktury $V_2O_5\cdot nH_2O$ odległości pomiędzy płaszczyznami (warstwami) mogą zwiększyć się od 0,8 nm (dla n = 0,1-0,5) do powyżej 4,0 nm (dla n = 18,5). Dyskutowane parametry są przede wszystkim uzależnione od siły oddziaływań cząsteczek wody z warstwami wanadowo-tlenowymi poprzez wiązanie wodorowe. Podczas mielenia w środowisku wodnym (MChT) staje się możliwe oddzielenie od siebie warstw w strukturze V_2O_5 na skutek czynnika mechanicznego i wprowadzenie tam cząsteczek wody, co w rezultacie powoduje wzrost odległości pomiędzy płaszczyznami. Można też było przyjąć, że w obecności amoniaku

wydzielanego podczas rozkładu ADM, który jest również zdolny do penetracji w przestrzenie międzywarstwowe, proces interkalacji jest intensyfikowany.

Tak więc, na podstawie otrzymanych wyników badań można było uznać, że podczas mechanochemicznej obróbki V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ powstają substancje pośrednie, które są prekursorami do otrzymywania katalizatorów V-Mo-O.

2.5 Preparatyka katalizatorów amono-fosforo-molibdenowych (APM) osadzonych na nośniku krzemionkowym za pomocą metody zol-żel oraz mechanochemicznej.

Molibdofosforan amonu należy do grupy polioksometalanów czyli soli heteropolikwasów o anionach odpowiadających ogólnemu wzorowi $[X_xM_mO_y]^{n-}$ gdzie X jest heteroatomem (najczęściej P^{5+}, Si^{4+} lub B^{3+}), a M oznacza atom metalu przejściowego (Mo, W, V, Nb lub Ta) na najwyższym stopniu utlenienia. Heteropolikwasy posiadają atrakcyjne właściwości dzięki ich unikalnej budowie (struktura Keggina), która wynika z posiadania szczególnie ruchliwego protonu nadającego im silne właściwości kwasowe i elektroprzewodzące, dzięki czemu znajdują zastosowanie w charakterze katalizatorów kwasowych, wymieniaczy jonowych czy stałych elektrolitów [59,60,71,72]. Ponadto, substancje te są perspektywicznymi katalizatorami procesów utleniania, reakcji fotochemicznych, itp. Jednakże z uwagi na słabo rozwiniętą strukturę porowatą tych związków oraz ich higroskopijność, a także dość dobrą rozpuszczalność w substancjach organicznych zawierających tlen, ich efektywne wykorzystanie jest ograniczone. Dlatego też w pracy [**H19**] przedstawiono wyniki badań nad syntezą katalizatorów amono-fosforo-molibdenowych (APM) osadzonych na nośniku krzemionkowym (5 - 20% APM na SiO_2) . Zadanie to zrealizowano według dwu różnych procedur. Jedną z nich było wprowadzenie gotowego pudru $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}\cdot 4H_2O$ (APM) do zolu krzemionkowego powstałego w reakcji hydrolizy kwasowej TEOS (metoda zol-żel). Tak powstały układ był poddany stażeniu, albo poprzez pozostawienie na powietrzu w czasie 15 minut lub też poprzez obróbkę hydrotermiczną w autoklawie przez 3 godziny. Otrzymane żele odmywano wodą, wstępnie suszono na powietrzu w temperaturze 25^oC, a następnie wygrzewano w temperaturze 300, 400, 480 lub 550^oC. Inne podejście polegało na mieleniu mieszaniny APM i tlenków pirogenicznych (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) w młynie planetarnym z prędkością 200 lub 400 obr/min. Obróbkę mechanochemiczną prowadzono w atmosferze powietrza lub w suspensji wodnej. Otrzymane próbki poddano badaniom adsorpcyjnym (N_2) i spektroskopowym (FTIR) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Na podstawie otrzymanych wyników adsorpcyjnych (N_2) ustalono, że próbki APM/SiO_2, spreparowane metodą zol-żel charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą. Szczególnie interesującym było otrzymanie próbki zawierającej 5% APM (w odniesieniu do SiO_2), która charakteryzowała się 1,5 razy wyższą powierzchnią właściwą (S_{BET} = 921 m^2/g) i dwa razy wyższą objętością porów (V_{por}= 0.56 cm^3/g) w stosunku do czystej krzemionki otrzymanej w takich samych warunkach (S_{BET} = 642 m^2/g, V_{por}= 0.30 cm^3/g). Jest oczywistym, że w tym przypadku APM obecny w hydrożelu zabezpieczał szkielet krzemionkowy przed silną kompresją podczas suszenia i w rezultacie, powstawała próbka o bardziej dostępnej strukturze wewnętrznej. Natomiast preparat o zwiększonej zawartości APM, tj. do10%, charakteryzował się nieco mniejszymi wartościami S_{BET} i V_{por} (821 m^2/g, 0,46 cm^3/g) w stosunku do tych parametrów dla próbki zawierającej 5% APM. Poprzez dalsze zwiększenie zawartości APM (do 20%) w stosunku do SiO_2 otrzymana próbka posiadała niższe wartości powierzchni właściwej (535 m^2/g) i objętości porów (0.27 cm^3/g) w stosunku do tych parametrów dla czystej krzemionki. Najbardziej prawdopodobną przyczyną zmniejszania się parametrów strukturalnych preparatów otrzymanych przy większych stężeniach APM jest niska porowatość tej substancji (S_{BET} = 4 m^2/g), która blokuje pewne pory (przede wszystkim mikropory). Natomiast wstępna obróbka hydrotermiczna hydrożelu krzemionkowego oraz hydrożelu z dodatkiem 20% APM pozwoliła na otrzymanie kserożeli o zwiększonych parametrach struktury porowatej, odpowiednio aż do S_{BET} = 867 i 816 m^2/g.

W wyniku mechanochemicznej obróbki mieszaniny APM i tlenków pirogenicznych (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) w atmosferze powietrza (200-400 obr/min, 30 minut) otrzymane próbki posiadały postać nieporowatych pudrów, podobnie tak jak ich wyjściowe składniki. Natomiast mechanochemiczna obróbka wodnych suspensji APM z SiO_2, TiO_2 lub Al_2O_3 pozwalała otrzymać preparaty o uformowanej strukturze mezo-makroporowatej. Próbka APM/SiO_2 otrzymana przy prędkości 200 obr/min, posiadała powierzchnię właściwą równą 200 m^2/g i całkowitą objętość porów 1,35 cm^3/g. Okazało się, że zwiększenie szybkości mielenia do 400 obr/min spowodowało spadek objętości porów w otrzymanych preparatach. Dla próbki APM/SiO_2, S_{BET} wzrosła do 226 m^2/g, a V_{por} spadła do 0,72 cm^3/g. Dla pozostałych układów wielkości S_{BET} i V_{por} były niższe i wynosiły odpowiednio 30 m^2/g i 0,41 cm^3/g (APM/TiO_2) oraz 60 m^2/g i 0,50 cm^3/g (APM/Al_2O_3).

Na podstawie wyników badań XRD i TG-DTA i FTIR wykazano, że faza APM wprowadzona do układu zarówno metodą zol-żel jak i mechanochemicznie zachowywała strukturę Keggina do temperatury 500^oC [**H19**].

3 Preparatyka materiałów ceramicznych

3.1 Metody HTT, MWT i MChT w preparatyce metatytanianu baru (BMT)

Metatytanian baru $BaTiO_3$ (BMT) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych i popularnych materiałów elektroceramicznych. Jego fazy krystalograficzne, tj. heksagonalna i zwłaszcza tetragonalna, wykazują bardzo wysoką wartość stałej dielektrycznej (1500-6000) [72]. Jako dielektryk, stosowany jest głównie do budowy wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych [73] oraz elektrycznych układów scalonych [74]. Dzięki jego polaryzacji poniżej punktu Curie może być stosowany w komputerach do budowy pamięci dynamicznej RAM [75]. Jego właściwości piezoelektryczne pozwalają na zastosowania w przetwornikach i siłownikach [76]. Znalazł również zastosowanie do budowy termistorów, np. w wyłącznikach elektrycznych, czujnikach gazu i pary wodnej, a także jako nośnik katalizatorów [77,78].

Konwencjonalnie, $BaTiO_3$ jest otrzymywany poprzez spiekanie mieszaniny sproszkowanego $BaCO_3$ i TiO_2 w temperaturze 1200°C. Znane są także metody hydrotermalne, prowadzone w temperaturze 240°C gdzie prekursorami są chlorki baru i tytanu. Jednakże, dla otrzymania tetragonalnej formy $BaTiO_3$ proces należy prowadzić przez ponad tydzień. Okazuje się, że w czasie syntezy oprócz głównej fazy BMT powstają też fazy wtórne, jak np. Ba_2TiO_4 (ortotytanian baru). Jest to niekorzystny składnik, który mógłby wpłynąć na pogorszenie właściwości dielektrycznych produktu końcowego. Dlatego też istnieje konieczność uzyskania oryginalnego produktu bez faz wtórnych.

W pracy [**H26**] podjęto próbę syntezy $BaTiO_3$ poprzez rozkład tytanyloszczawianu baru $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (BTO) przy wykorzystaniu metody mechanochemicznej (MChT) oraz hydrotermalnej, prowadzonej w klasycznym autoklawie (HTT) lub w reaktorze mikrofalowym (MWT). Eksperymenty metodą MChT prowadzono w młynie planetarnym (600 obr/min, 2-5 godzin) w atmosferze powietrza lub wody (na 10 gram substancji 100 ml wody). Syntezy w warunkach hydrotermalnych prowadzono w temperaturze 200 i 250° (BTO znajdował się w formie suspensji wodnej). Czas obróbki wynosił 5 godzin (HTT) i 0,5 godziny (MWT). Próbki otrzymane metodami MChT, HTT i MWT poddawane były następnie obróbce termicznej w temperaturze 550, 700 lub 800°C. Otrzymane próbki poddano badaniom XRD, TG-DTA i FTIR. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że mechanochemiczna obróbka BTO (5 godzin) w powietrzu prowadzi do utworzenia $BaTiO_3$ z defektami strukturalnymi, które w procesie kalcynacji w 550°C w powietrzu przechodziły w jego dobrze wykrystalizowaną postać heksagonalną, podczas gdy termiczny rozkład BTO bez wstępnej obróbki MChT zachodził dopiero w temp. 800°C. W przypadku obróbki

mechanochemicznej tytanyloszczawianu baru w suspensji wodnej, powstałe produkty przekształcały się do formy metatytanianu baru dopiero w temp. 700°C. Natomiast wstępna obróbka hydrotermiczna BTO zarówno w klasycznym autoklawie jak i w reaktorze mikrofalowym prowadziła do otrzymania mieszaniny ortotytanianu i węglanu baru.

Na podstawie danych niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykazano, że wszystkie próbki syntezowane metodą MChT charakteryzowały się dużo wyższymi wartościami powierzchni właściwej w stosunku do tych preparowanych przez zwykły rozkład BTO. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań.

3.2 Wpływ formy krystalograficznej substancji wyjściowych na efekty tworzenia metatytanianu baru (BMT) metodą mechanochemiczną

W publikacji [**H21**] zaprezentowano wyniki badań dotyczących syntezy metatytanianu baru (BMT) poprzez mechanochemiczną obróbkę: (a) tytanyloszczawianu baru lub (b) mieszaniny tlenków baru i tytanu. W ostatnim przypadku użyto różnych form krystalograficznych tlenku tytanu (anataz, rutyl, brookit) i ich mieszanin, a także amorficznej formy tlenku tytanu. Procesy MChT prowadzono w młynie planetarnym w atmosferze powietrza w różnych okresach czasu (2-10 godzin). Otrzymane preparaty poddawano kalcynacji na powietrzu w temperaturze 300-800°C przez 2 godziny. Spreparowane próbki badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz metod spektroskopowych (FTIR i Raman).

Na podstawie otrzymanych danych XRD stwierdzono, że 2-godzinna obróbka MChT tytanyloszczawianu baru (BTO) prowadzi do całkowitego zniszczenia struktury krystalicznej substancji wyjściowej. Równocześnie zaobserwowano pojawienie się refleksów od heksagonalnej formy tytanianu baru ($BaTiO_3$). Okazało się, że dłuższy czas mielenia tylko nieznacznie wpływał na zmianę intensywności wszystkich refleksów. Natomiast wygrzewanie w temperaturze 550°C mechanochemicznie otrzymanej próbki powodowało poprawę struktury krystalograficznej i pojawienie się wszystkich refleksów charakterystycznych dla metatytanianu baru, o intensywnościach porównywalnych do prezentowanych w literaturze [79].

Inne podejście do syntezy BMT poprzez mechanochemiczą obróbkę mieszaniny tlenków baru i tytanu o różnych formach krystalograficznych TiO_2 prowadziło do otrzymania heksagonalnej formy tego związku. Jednakże w przypadku użycia rutylu, brookitu, a także mieszaniny anataz-rutyl jako substratów tytanu, na widmach XRD otrzymanych preparatów

oprócz refleksów dla BMT można było zaobserwować obecność refleksów świadczących o obecności także wyjściowych form tlenków. Natomiast użycie anatazu, amorficznego TiO_2 lub mieszaniny anataz-brookit pozwalało na otrzymanie czystej formy BMT. Widma XRD, Ramana i dane DSC próbek po kalcynacji wskazywały na heksagonalną formę krystalograficzną metatytanianu baru z pewną domieszką formy tetragonalnej. Na termogramach DSC zostało zarejestrowane przejście fazowe z formy tetragonalnej do heksagonalnej w temperaturze Curie, tj. w 130°C. Okazało się, podwyższenie temperatury kalcynacji wpływało na zwiększenie zawartości fazy tetragonalnej. Analiza strukturalna próbek BMT otrzymanych metodą mechanochemiczną wykazała, że ich powierzchnia właściwa była wyższa od tego parametru dla preparatów syntezowanych metodą konwencjonalną i dla próbki otrzymanej z amorficznego TiO_2 i BaO wynosiła 380m^2/g.

4. Zastosowanie niskich temperatur do modyfikacji adsorbentów.

Pośród prac prowadzonych nad otrzymywaniem i modyfikacją właściwości strukturalnych i powierzchniowych materiałów węglowych na szczególną uwagę zasługują badania nad wpływem niskich temperatur na zmiany strukturalne węgli aktywnych. Wyniki tego typu badań zostały przedstawione w publikacji [**H7**]. U podstaw zagadnień opisywanych w tej publikacji leżą pewne zjawiska stwierdzone wcześniej [80]. W cytowanej pracy badano warstewki wody i innych adsorbatów na węglach aktywnych, przy użyciu metody ^{1}H NMR z wymrażaniem fazy ciekłej. Stwierdzono, że w mikroporach węgli aktywnych woda może występować w postaci lodu oraz w postaci silnie i słabo związanej z powierzchnią. W związku z tym można było zadać pytanie: czy takie zjawiska mogą wpływać na zmiany struktury porowatej danego materiału na zasadzie ciśnienia „rozklinowującego" wywieranego przez tworzące się cząstki lodu w porach?

W pracy [**H7**] przedmiotem badań były cztery rodzaje węgli aktywnych różniących się wielkością powierzchni właściwej (w zakresie 877–2164 m^2/g) oraz objętości porów (w zakresie 0,445–1,044 cm^3/g), w tym trzy z nich były produkowane na bazie pestek śliwek, a jedna z łupin kokosowych. Próbki tych węgli wstępnie zostały wysycone wodą (z fazy gazowej lub w suspensji), a następnie w odpowiednich naczynkach umieszczane w ciekłym azocie. W opisanych wyżej badaniach zakładano możliwość pękania ścianek szczelin mikroporów węgla aktywnego na skutek rozszerzania objętości wody ciekłej, obecnej w porach, podczas jej przechodzenia do stanu stałego. Badania strukturalne (niskotemperaturowa adsorpcja azotu) tak obrabianych próbek wykazały, że ich zamrażanie

powoduje wzrost od kilku do kilkunastu procent objętości porów i wielkości powierzchni właściwej. Znacznie większe zmiany zostały stwierdzone w przypadku zamrażania suspensji wodnych w stosunku do próbek wysycanych parą wodną. Z porównania funkcji rozkładu porów dla tych węgli wynikało wyraźnie, że w miarę postępu aktywacji rozwijają się mikro- i mezopory. Okazało się, że takie traktowanie węgli może być dodatkową metodą ich modyfikacji. Wyniki tych badań stały się również przedmiotem zgłoszenia patentowego, który następnie uzyskał status patentu [81]. Na wspomnianych węglach przeprowadzono adsorpcję par tertbutylobenzenu (TBB) w warunkach dynamicznych. Badania wykazały znaczną poprawę efektywności adsorpcji TBB na węglach aktywnych poddanych obróbce w ciekłym azocie [82].

Prezentowane wyniki dotyczące modyfikacji węgli aktywnych są fragmentem szerszych badań, przeprowadzonych z użyciem także innych adsorbentów. W jednej moich z prac [83] badane były charakterystyki strukturalne porowatych polimerów modyfikowanych w niskiej temperaturze (77,4 K) z dodatkiem wody lub acetonu. Do badań użyto różnorodnych polimerów pęczniejących i niepęczniejących w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych, posiadających wielkości powierzchni właściwej oraz objętości porów różniące się kilkakrotnie. Stwierdzono, że wielkości objętości porów i powierzchni właściwej próbek poddanych zamrażaniu z wodą wzrosły średnio o odpowiednio 16 i 8%, natomiast z acetonem o 19 i 8%. Dla pewnych próbek zmiany te były negatywne, zaś dla niektórych znacząco większe (do 106%).

5. Podsumowanie

Większość zagadnień rozpatrywanych w wyżej omówionych publikacjach dotyczy ogólnie rzecz biorąc procesów zachodzących w ciele stałym dzięki transportowi masy. W badanych układach było to możliwe albo poprzez rozkład substancji pod wpływem naprężeń mechanicznych lub też przy wykorzystaniu dodatkowej substancji w charakterze nośnika masy. W niniejszym przypadku była to woda. Zaletą wykorzystania wody jest to, że jest ona substancją nietoksyczną, a także posiada specyficzne właściwości fizykochemiczne. W wysokich temperaturach i pod wysokimi ciśnieniami woda posiada zwiększone właściwości rozpuszczające (woda przegrzana). Dzięki temu, w tych warunkach możliwy jest transport masy substancji trudno rozpuszczalnych, zarówno poprzez fazę ciekłą jak i gazową. Ponadto, dzięki utleniającym właściwościom przegrzanej wody możliwe jest zachodzenie procesów

zgazowania materii węglowej prowadzących w rezultacie do modyfikacji struktury porowatej adsorbentów węglowych. Kolejna specyficzność wody występuje w niskich temperaturach polegająca na większej objętości lodu w stosunku do objętości wody ciekłej. Właściwość ta została wykorzystana do modyfikacji struktury porowatej węgli aktywnych. W przeprowadzonych badaniach istotnym czynnikiem był także polarny charakter wody umożliwiający po pierwsze, wykorzystanie energii mikrofal do przeprowadzenia reakcji chemicznych w środowisku wodnym, a także zastosowanie wody w charakterze polarnego adsorbatu do badań właściwości powierzchniowych otrzymanych materiałów.

Można zatem przyznać, że przyjęte podejście do preparatyki i modyfikacji właściwości fizykochemicznych różnych układów nieorganicznych i organicznych pozwoliło na osiągnięcie zadowalających wyników w mniej drastycznych warunkach przy wykorzystaniu metod jak najmniej szkodliwych dla środowiska naturalnego. Nasuwa się więc stwierdzenie, że dotychczasowe wyniki badań zachęcają do ciągłej pracy nad nowymi rozwiązaniami przy zastosowaniu metod „zielonej chemii".

Na podstawie dotychczas otrzymanych wyników badań zostało wykazane, że:

- podczas obróbki hydrotermicznej porowatych żeli krzemionkowych obecność krzemionki pirogenicznej wpływa na wynik zmiany parametrów struktury porowatej modyfikowanej próbki. Zakres tych zmian zależy od rozmiaru globul krzemionki wyjściowej oraz od tego czy proces jest prowadzony w warunkach pary nasyconej czy pod warstwą wody.

- efektywność zmian w wielkościach parametrów strukturalnych wskutek obróbki hydrotermicznej krzemionki jest większa w przypadku mniejszych rozmiarów jej globul oraz gdy proces jest prowadzony w wyższych temperaturach. W przypadku układów złożonych (SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/TiO_2 i $SiO_2/TiO_2/Al_2O_3$) obserwuje się hamujący wpływ obecnych w układzie tlenków(np. glinu i tytanu) na efektywność procesów hydrotermalnych.

- warunki solwotermalne (wysokie ciśnienie) zastosowane podczas modyfikacji chemicznej powierzchni krzemionki prowadzą do zmiany jej struktury porowatej niezależnie od sposobu związania substancji organicznej z powierzchnią (adsorpcja, czy chemisorpcja). Natomiast dla próbek modyfikowanych pod ciśnieniem atmosferycznym lub niższym, zmiany takie dotyczą tylko tych próbek, w których nastąpiła chemisorpcja.

- stosowanie przegrzanej pary wodnej podczas suszenia rozpyłowego wodnej dyspersji aerosili, w przeciwieństwie do gorącego powietrza, pozwala uzyskać mikrosferyczne aerosilożele o mniejszych rozmiarach ziaren oraz o ich węższej frakcji (10-12 μm). Wyższa temperatura prowadzenia procesu sprzyja powstawaniu ziarenek o mniejszych rozmiarach.

- obróbka hydrotermiczna adsorbentów węglowo-mineralnych wpływa na homogenizację warstwy węglowej a tym samym na jej większą wytrzymałość termiczną.

- rodzaj substancji użytej w charakterze prekursora substancji organicznej w procesie preparatyki adsorbentów węglowo-krzemionkowych wpływa na ich strukturę porowatą oraz na morfologię depozytu węglowego. Szczególnym przypadkiem są substancje, które rozkładają się z wydzieleniem wody (np. glukoza), która stwarza warunki na zachodzenie procesów dekondensacji i rekondensacji krzemionki.

- w przypadku eksperymentów wykonanych przy użyciu mikrofal (MWT) najważniejszymi parametrami wpływającymi na efektywność zachodzących procesów dekondensacji/rekondensacji krzemionki są temperatura i ciśnienie, natomiast temperatura i czas są bardzo ważnymi parametrami determinującymi efekty modyfikacji w klasycznym autoklawie (HTT).

- próbki krzemionki modyfikowane przy użyciu mikrofal posiadają bardziej homogeniczną strukturę porowatą aniżeli żele modyfikowane w klasycznym autoklawie. Pętle histerezy na izotermach adsorpcji/desorpcji azotu są węższe i bardziej strome.

- modyfikacja hydrotermiczna prowadzi do wzrostu stężenia wody wewnątrzglobularnej w strukturze krzemionki. W przypadku zastosowania mikrofal parametr ten jest wprost proporcjonalny do temperatury modyfikacji. Natomiast dla próbek modyfikowanych w klasycznym autoklawie te wartości rosną ze wzrostem czasu obróbki.

- modyfikacja hydrotermiczna adsorbentów węglowo-krzemionkowych przy zastosowaniu energii mikrofal prowadzi do wzrostu powierzchni właściwej oraz objętości porów obrabianej próbki. Jest to wynikiem rozwinięcia struktury porowatej w warstwie węglowej pod wpływem utleniającego działania przegrzanej pary wodnej. Natomiast karbosile

modyfikowane hydrotermicznie w klasycznym autoklawie posiadają niższe wartości powierzchni właściwej w stosunku do tego parametru dla próbek wyjściowych.

- zastosowanie mikrofal do modyfikacji hydrotermicznej karbosili o dużej zawartości depozytu węglowego powoduje zmniejszenie ich hydrofilowości. Jest to efektem redukcji powierzchniowych ugrupowań tlenowych w warstwie węglowej pod wpływem promieniowania mikrofalowego oraz wzrostu jej aromatyczności. Tak modyfikowana powierzchnia węglowa posiada właściwości zasadowe.

- natomiast obróbka hydrotermiczna węgli w klasycznym autoklawie powoduje znaczny wzrost stężenia powierzchniowych ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym, zwiększając w ten sposób pojemność sorpcyjną w odniesieniu do wody i amoniaku. Wyższe stężenie nadtlenku wodoru intensyfikuje proces kreowania tlenowych ugrupowań węglowych. Zbyt wysoka temperatura modyfikacji (350°C) powoduje spadek stężenia tych grup.

- obróbka hydrotermiczna adsorbentów węglowo-mineralnych w reaktorze mikrofalowym (200°C) może być alternatywą dla wysokotemperaturowej aktywacji (800°C) w reaktorze fluidalnym. W tych warunkach powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów wzrastała dwu-, trzy-krotnie w stosunku do tego parametru dla próbki przed modyfikacją.

- obróbka mechanochemiczna wodnych czy etanolowych suspensji krzemionek porowatych powoduje nieznaczne obniżenie ich powierzchni właściwej bez wyraźnej zmiany objętości porów. Natomiast taka obróbka krzemionki pirogenicznej pozwala na uformowanie się porowatego materiału krzemionkowego o strukturze podobnej do aerożelu. Mielenie w wodzie powoduje wykreowanie struktury mezoporowatej, a w etanolu - makro-mezoporowatej.

- zastosowanie reaktora mikrofalowego do syntezy katalizatorów wanadowo-fosforanowych pozwala na znaczne (około pięciokrotne) skrócenie czasu formowania się fazy VHP w stosunku do czasu wymaganego dla syntez prowadzonych w klasycznym autoklawie.

- wstępna obróbka mechanochemiczna prekursora wanadowego oraz zastosowanie wysokich ciśnień (warunki solwotermalne) pozwalają na otrzymanie katalizatora VPO o bardzo wysokiej aktywności katalitycznej w reakcji n-butanu do bezwodnika maleinowego (do 92%).

- istnieje możliwość syntezy efektywnych katalizatorów VPO o rozwiniętej strukturze porowatej poprzez zastosowanie adsorbentów węglowo-krzemionkowych lub węgli aktywnych w charakterze nośnika aktywnej fazy jak też jako reduktora wanadu.

- kształt krystalitów wanadowo-fosforanowych uformowanych na powierzchni materiałów węglowych (cegiełki lub pręty ułożone w pęczki) różni się od kształtu dla ich faz objętościowych, które przybierają kształt rozetek (róż).

- synteza faz VPO w temperaturze 150°C na powierzchni wyjściowych węgli aktywnych, przy użyciu V_2O_5 jako prekursora wanadu, zarówno przy wykorzystaniu klasycznego autoklawu (HTS) jak i reaktora mikrofalowego (MWS) prowadzi do otrzymania struktur amorficznych. Natomiast przy zastosowaniu utlenionych węgli aktywnych powstają fazy VHP charakteryzujące się dość dobrą krystalicznością. Podniesienie temperatury syntezy do 175°C sprzyja tworzeniu aktywnej fazy VHP zarówno na węglach wyjściowych jak i na utlenionych. Zastosowanie reaktora mikrofalowego pozwala na otrzymanie preparatów VHP o wyższej krystaliczności.

- na proces tworzenia aktywnej fazy VPO duże znaczenie ma rozpuszczalność substancji zastosowanej w charakterze źródła wanadu. Użycie gorącego roztworu NH_4VO_3 pozwala na utworzenie pirofosforanu amonowo-wanadowego ($NH_4VP_2O_7$), w którym wanad znajduje się na +3 stopniu utlenienia. Zastosowanie węgla aktywnego o utlenionej powierzchni w charakterze nośnika aktywnej fazy VPO zabezpiecza jej wyższą krystaliczność.

- zastosowanie wody jako medium podczas obróbki mechanochemicznej dimolibdenianu amonowego ($(NH_4)_2Mo_2O_7$) prowadzi do jego uwodnienia i utworzenia 4-wodnego paramolibdenianu amonu. Również w przypadku V_2O_5 obrabianego MChT w wodzie następuje interkalacja cząsteczek wody do jego przestrzeni międzywarstwowych (woda strukturalna) skutkując w zwiększeniu odległości międzypłaszczyznowych w jego strukturze krystalograficznej.

- obróbka mechanochemiczna mieszaniny $(NH_4)_2Mo_2O_7$ i V_2O_5 w powietrzu pozwala na zajście procesów wzajemnej interkalacji składników mieszaniny dzięki tworzącym się produktom rozkładu dimolibdenianu amonowego.

- w przypadku aktywacji mechanochemiczej mieszaniny V_2O_5 i $(NH_4)_2Mo_2O_7$ w środowisku wodnym, a szczególnie przy wydłużonym czasie mielenia (240 i 360 minut) powstają nowe fazy wanadowe i molibdenowe zawierające w swoich cząsteczkach amoniak oraz wodę. W tych warunkach powstają nowe układy krystalograficzne o zwiększonych odległościach międzypłaszczyznowych w strukturze krystalograficznej. Można je uznać za prekursory do otrzymywania katalizatorów V-Mo-O.

- istnieje możliwość otrzymywania materiałów ceramicznych o obiecujących parametrach krystalograficznych oraz rozwiniętej strukturze porowatej poprzez zastosowanie wstępnej obróbki mechanochemicznej wyjściowych składników z następującą po tym obróbką hydrotermiczną i termiczną, a także poprzez zastosowanie substratów o odpowiedniej formie krystalograficznej.

- zamrażanie próbek węglowych wysycanych wodną z fazy gazowej lub w suspensji wodnej może być dodatkową metodą modyfikacji ich struktury porowatej.

- wciąż istnieje potrzeba rozwijania metod „zielonej chemii".

6. Literatura

1. P.T. Anastas, J. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*. Oxford University Press, Oxford, New York, 1998, p.12
2. P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res*., 35(9) (2002) 686-694
3. S.K. Ritter, Presidential awards recognize innovative technologies that promote pollution prevention. *Chem. Eng. News,* 79(27) (2001) 24-28;
4. P.T. Anastas, T. C. Williamson, *Green chemistry: designing chemistry for the environment*. American Chemical Society, Washington, D.C., 1996
5. P.T. Anastas, T. C. Williamson, *Green chemistry: frontiers in benign chemical syntheses and processes*. Oxford University Press, New York, 1998.
6. S. C. DeVito, R.L. Garrett, *Designing safer chemicals: green chemistry for pollution prevention*. American Chemical Society, Washington, D.C, 1996.
7. P.T. Anastas, D.Allen, *Green chemistry. Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes*. D.T. Allen and D.R. Shonnard (Eds). Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall, 2002, pp.177-198;

8. J. Hardy, *Green chemistry and sustainability. Renewable bioresources: scope and modification for non-food applications*. C.V. Stevens and R. Verhe (Eds), Wiley, Hoboken, NJ, 2004, pp. 1-30

9. J. Namieśnik, w "Nowe horyzonty i wyzwania a analityce i monitoringu środowiskowym", praca zbiorowa pod redakcją J. Namieśnika, W. Chrzanowskiego i P. Szpinek, CEEAM, Gdańsk 2003, str. 6.

10. R.W. Siegel, B.Kear, *Applications: consolidated nanostructures*. in: M.C.Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos (Eds.), *Nanotechnology research direction*. IWGN Workshop Report, International Technology Research Institute, World Technology (WTEC) Division, Loyola College in Maryland, 1999, pp. 97-106.

11. V.V.Boldyrev, K. Tkacova, Mechanochemistry of solids: past, present and prospects. *Journal of Materials Synthesis and Procesing*, 8(3-4) (2000)121-132

12. A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry,* 11 (2004) 47-55

13. S. Chemat, A. Lagha, H. Ait Amar, F. Chemat, Ultrasound assisted microwave digestion. *Ultrasonic Sonochemistry*, 11 (2004) 5-8

14. K-Y. Choi, G. Tompsett, W. Curtis Conner, Microwave assisted synthesis of silicalite-powder delivery and energy consumption. *Green Chemistry*, 10 (2008) 1313-1317

15. E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies*. Kluwer Academic Publishers, Boston-Dordrecht-London, 2001.

16. K.Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat, Mechanochemical syntheses as an example of green chemistry. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 88 (1) (2007) 213-217.

17. V.V. Boldyrev, K. Tkacova, Mechanochemistry of solids: past, present and prospects. *Journal of Materials Synthesis and Procesing*, 8 (3-4) (2000) 121-132

18. J. Skubiszewska-Zięba, Mechanochemistry as a friendly method of adsorbents preparation and modification". XII Polish-Ukrainian Symposium on „*Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications*" simultaneously with 2nd COMPOSITUM Conference, Kielce-Ameliówka, Poland, August 24-28, 2010, ISBN 978-83-227-3180-2, p.135.

19. J. Skubiszewska-Zięba, S. Khalameida, Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods. 33rd International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques simultaneously with 3rd COMPOSITUM Conference, Zamość, Poland, June 26-30, 2011, ISBN 978-83-60988-07-7, p.31

20. R. Leboda, V.A. Tertykh, V.V. Sidorchuk, J. Skubiszewska-Zięba, Pecularities of steam-phase hydrothermal modification of pyrogenic silicium dioxide. *Coll. Surf. A*, 135 (1998) 253-265

21. D.E. Walton, The morphology of spray-dried particles a qualitative view. *Drying Technology: An International Journal*, 18 (2000) 1943-1986

22. H. Shibata, A.S. Mujumdar, Steam drying technologies. *Japanese R & D. Drying Technology,* 12(6) (1994)1485-1524

23. K. Kamegawa, H. Yoshida, A Method for Measuring Surface Area of carbon of Carbon-Coated Silica Gel. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 63 (1990) 3683–3685

24. K. Kamegawa, H. Yoshida, Carbon Coated of Silica Surface I. Pyrolysis of Silica Gels Esterified with Alcohols. *J. Colloid Interface Sci.*, 159, 324–327 (1993);

25. K. Kamegawa, H. Yoshida, Carbon Coated of Silica Surface I. Pyrolysis of Silica Gels Esterified with Phenols. *J. Colloid Interface Sci.,* 172 (1995) 94–97

26. V.V.Turov, V.M.Gun'ko, V.I.Zarko, R.Leboda, M. Jabłoński, M. Gorzelak, E.Jagiełło-Wójtowicz, Weakly and strongly associated nonfreezble water bound in bones. *Coll. Sur. B,* 48 (2006) 167-175

27. V.V. Turov, V.M. Gun'ko, O.V. Nechypor, A.P. Golovan, V.A. Kaspersky, A.V. Turov, R. Leboda, M. Jabłoński and P.P. Gorbyk, Self-Organization of Water–Organic Systems in Bone Tissue and Products of Its Chemical Degradation, in: A.P. Shpak, P.P. Gorbik (Eds.), *Physicochemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures*, Springer, 2009, pp.79-92

28. J. Skubiszewska-Zięba, M. Jabłoński, K. Turżańska, R.Leboda, DSC analysis of rat spine elements. Case study. 32nd International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques, 21-24 June 2009, p. 39

29. M. Jabloński, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, TG and DSC studies of bone tissue: effects of osteoporosis. XII Polish-Ukrainian Symposium on „*Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications*" simultaneously with 2nd COMPOSITUM Conference, Kielce-Ameliówka, Poland, August 24-28, 2010, ISBN 978-83-227-3180-2, p.56

30. M. Jabłoński, V.M. Gun'ko, A.P. Golovan, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, R. Pluta, V.V. Turov, Connection between Alzheimer's disease and structural characteristics of bone tissues studied by ^{1}H NMR method. *Coll.Surf. B*, sumitted

31. E. Mendyk, R. Leboda, A.Gierak, Effect of silica gel quantity on the course of hydrothermal treatment in an autoclave. *Mater.Chem.Phys*., 31 (1992) 355-358

32. J. Berlan, Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. *Radiat. Phys. Chem*., 45(4) (1995) 581–589.

33. A.S. Vanetsev, V.K. Ivanov, Yu.Y. Kolen'ko, N.N. Oleinikov, G.P. Murav'eva, Y.D. Tret'yakov, Synthesis of spherical oxide particles in microwave hydrolysis of Zr(IV), Ce(IV), and Ni(II) salt solutions. *Dokl. Chem*., 385(1–3) (2002) 175–177.

34. Y.B. Khollam, A.S. Deshpande, A.J. Patil, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route. *Mat. Chem. Phys*., 71 (2001) 235–241.

35. R. Leboda, Use of thermal analysis to follow the midification of the skeleton structures of silica gels with alcohols and water vapour. *Journal of Thermal Analysis*, 13 (1978) 213-222

36. P.J.M. Carrott, J.M. Valente Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menendez, Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace, *Micropor. Mesopor. Mater.* 47 (2001) 243–252

37. M. Miura, H. Kaga, A. Sakurai, T. Kakuchi, K. Takahashi, Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71 (2004)187–199

38. J.M. Valente Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menendez, Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating, *Carbon* 42, 1309–1314 (2004

39. J.A. Menendez, E.M. Menendez, M.J. Iglesias, A. Garcia, J.J. Pis, Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments, *Carbon* 37 (1999) 1115–1121

40. J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, V.M. Gun'ko, R. Typek, Carbon-mineral adsorbents from sewage sludges. Preparation and properties. International Symposium "Modern problems of Surface Chemistry and Physics" incorporated "First Meeting COMPOSITUM", May 18-21, Kiev, Ukraine, pp.430-431

41. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*. Plenum Publishing Corporation, New York, 2001.

42. M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271–4301.

43. M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, Synthesis and electrochemical properties of a new vanadyl phosphate: $Li_4VO(PO_4)_2$. *Electrochem. Commun*., 8 (2006) 1558–1562.

44. A.B. Yaroslavtsev, Ion exchange on inorganic sorbents. *Russ. Chem. Rev*., 66(7) (1997) 579–596.

45. A. Clearfield, Inorganic ion exchangers with layered structures. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14 (1984) 205–229.

46. L.O'. Mahony, D. Zemlyanov, M.E. Smith, B.K. Hodnett, Crystallization of $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ in the presence of a surfactant. *Appl. Catal. A*, 203(2) (2003) 327–335.

47. G.J. Hutchings, Vanadium Phosphate: a new look at the active components of catalysts for the oxidation of butane to maleic anhydride. *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 3385–3395

48. V.A. Zazhigalov, V.E. Yaremenko, V.G. Il'in, Influence of barothermal synthesis on the properties of vanadium phosphorous catalysts, *Kinet. Kataliz*, 40(1) (1999) 141–144 (in Russian).

49. L.O'. Mahony, D. Sutton, B.K. Hodnett, In situ X-ray diffraction studies of the cristallization of $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$. *Catal. Today*, 91–92(2) (2004) 185–189.

50. V.V. Guliants, Structure-reactivity relationships in oxidation of C_4 hydrocarbons on supported vanadia catalysts. *Catal. Today*, 51 (1999) 255–268.

51. A. Zazhigalov, V.M. Belousov, I.V. Bacherikova, Yu.P. Zaitsev, Investigation of the structures formed when vanadium and phosphorus are grafted onto a silica surface. *Theor. Exp. Chem.*, 27(3) (1991) 370–375.

52. S. Holmes, L. Sartoni, A. Burrows, V. Martin, G.J. Hutchings, C.J. Kiely J.C. Volta, Modification of vanadium phosphorous oxides by aluminum phosphate for n-butane oxidation to maleic anhydride. *Stud. Surf. Sci. Catal.,* 130 (2000) 1700–1714**.**

53. M. Ruitenbeck, A.J.Van Dillen, D.C. Koningsberger, J.W. Geus, Effects of silica and titania supports on the catalytic performance of vanadium-phosphorus-oxide catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal*., 118 (1998) 549–555.

54. M.J. Ledoux, V. Turines, C. Crouzet, K. Koutakis, P.L. Mills, J.J. Lerou, High yield butane to maleic anhydride direct oxidation on new supported catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 821–826.

55. C.Y. Xiao, X. Chen, Z.Y. Wang, W.J. Ji, Y. Chen, C.T. Au, The novel and highly selective fumed silica-supported VPO for partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. *Catal. Today*, 93 (2004) 223–228.

56. X.-K. Li, W.-J. Ji, J. Zhao, Z-B. Zhang, C-T. Au, *n*-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *J. Catal.,* 238 (2006) 232–241.

57. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*. Kluwer/Plenum, New York, 2001.

58. A. Bielanski, M. Najbar, V_2O_5–MoO_3 catalysts for benzene oxidation. *Appl. Catal. A*., 157 (1997) 223–261.

59. J. Tichy, Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium–molybdenum oxide catalysts. *Appl. Catal. A*., 157 (1997) 363–385.

60. T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, Hydrothermal synthesis of a new Mo–V–O complex metal oxide and its catalytic activity for the oxidation of propane. *Chem Lett*., 32 (2003) 1028–1029.

61. L. Kihlborg, The crystal structure of $(Mo_{(0.3)}V_{(0.7)})_2O_5$ of the R-Nb_2O_5 type and a comparison with the structures of V_2O_5 and V_2MoO_8. *Acta Chem Scand*., 21 (1967) 2495–2502.

62. E. Burzo, L. Stanescu, On the number of V^{+4} ions in V_2O_5–MoO_3 solid solutions. *Mater. Res. Bull*., 13 (1978) 237–243.

63. V.V. Molchanov, L.M. Plyasova, V.V. Goidin, New compounds in the V_2O_5–MoO_3 system. *Neorg. Mater*., 31 (1995) 1225–1229.

64. M. Eguchi, F. Maki, H.E. Kimura, K. Takahashi, Lithiation behavior of vanadium molybdenum oxides. *Electrochemistry*, 68 (2000) 474–477.

65. M. Grzywa, B. Wlodarczyk-Gaida, W. Lazocha, Thermal decomposition study of selected of isopolymolybdates. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 96 (2009) 395–401.

66. V.A. Poluboyarov, N.P. Chumachenko, E.G. Avvakumov, Investigation of ESR and XRD of trioxide molybdenum and vanadium–molybdenum compounds, subjected to mechanochemical activation. *Izv Sibirskogo otdelenija AN SSSR* Serija khim Nauk, 6 (1989) 130–7.

67. S. Kittaka, Y. Ayatsuka, K. Ohtani, Interlayer water molecules of vanadium pentaoxide hydrate. I: Phase equilibrium with water vapour at a relative pressure higher than 0.05. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*., 85 (1989) 3825–3832.

68. J-J. Legendre, J. Livage, Vanadium pentoxide gels: I. Structural study by electron diffraction. *J Colloid Interface Sci*., 94 (1983) 75–83.

69. J-J. Legendre, P. Aldebert, N. Baffier, J. Livage, Vanadium pentoxide gels: II. Structural study by X-ray diffraction. *J. Colloid Interface Sci.*, 94 (1983) 84–9.

70. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*. Kluwer/Plenum, New York, 2001.

71. T.G. Kuznetsova, G.K. Boreskov, T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, Studies of V–Mo–O systems with small vanadium content in acrolein oxidation. *React.Kinet. Catal. Lett*., 19 (1982) 405–409.

72. P. K. Dutta, R. Asiaie, S. A. Akbar, W. Zhu, Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal $BaTiO_3$. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1542–1548.

73. K. Kumar, Ceramic capacitors: an overview. *Electron. Inf. Plann.*, 25(11) (1998) 559–582.

74. A. Rae, M. Chu, V. Ganinie in *Barium titanate—past, present and future in ceramic transactions, Vol. 100: Dielectric ceramic materials*. K.M. Nair, & A.S. Bhalla, (Eds), American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999, pp. 1–12.

75. J. Cott, Status report on ferroelectric memory materials. *Integr. Ferroelectr.*, 20 (1–4) (1998) 15–23.

76. C. Buchal, M. Siegert, Ferroelectric thin films for optical applications. *Integr. Ferroelectr.*, 35(1–4) (2001) 1731–1740.

77. J. Yuk, T. Troczynski, Sol-gel $BaTiO_3$ thin film for humidity sensors. *Sens. Actuators B*, 94 (2003) 290-293.

78. B.D. Stojanovic, A.Z. Simoes, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V.V. Mitic, J.A. Varela, Mechanochemical synthesis of barium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc*., 25 (2005) 1985–1989

79. Y.S. Khollam, A.S. Deshpande, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, A.J. Patil, A self-sustaining acidbase reaction in semi-aqueous media for synthesis of barium titanyl-oxalate leading to $BaTiO_3$ powders. *Mater. Lett*., 55 (2002) 175–181.

80. V.V. Turov, V.M. Gun'ko, R. Leboda, T.J. Bandosz, J. Skubiszewska-Zięba, D. Palijczuk, W.Tomaszewski, S. Ziętek, Influence of Organics on the Structure of Water Adsorbed on Activated Carbons. *J.Colloid and Interface Sci*., 253 (2002) 23-34

81. R.Leboda, **J.Skubiszewska-Zięba** (40%), V.M.Gun'ko, V.V.Turov, D.Palijczuk, S.Ziętek, Sposób modyfikacji tekstury adsorbentów, zwłaszcza węgli aktywnych. Patent, Nr PL 196368, 14.12.2007

82. V.M. Gun'ko, D. Palijczuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, R. Szmigielski, S. Ziętek, Influence of pore structure and pretreatments of activated carbons and water effects on breakthrough dynamics of *tert*-butylbenzene. *J.Colloid Interface Sci.,* 294 (2006) 53-68

83. V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, B. Gawdzik, B. Charmas, Structural characteristics of porous polymers treated by freezing with water or acetone. *Appl.Surface Sci*., 252 (3) (2005) 612-618

Przebieg pracy naukowo-badawczej

Informacje ogólne

Szkołę średnią, Liceum Ogólnokształcące w Radzyniu Podlaskim, ukończyłam w roku 1969. W tym też roku rozpoczęłam studia chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie. W roku 1974 obroniłam pracę magisterską pt. "Warunki preparatyki wypełnień ze związanymi chemicznie fazami stacjonarnymi na bazie szkieł porowatych". Promotorem pracy był prof. dr hab. Andrzej Waksmundzki. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskałam w 2000 roku na podstawie rozprawy pt. "Nowe aspekty preparatyki adsorbentów węglowo-krzemionkowych i modyfikacji ich właściwości powierzchniowych", wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Romana Lebody.

Tuż po uzyskaniu dyplomu magistra, w sierpniu 1974 roku, podjęłam pracę zawodową w Polskich Odczynnikach Chemicznych w Gliwicach w Dziale Badawczym w Pracowni Fizykochemicznej, gdzie opracowywałam normy analityczne na testy diagnostyczne do oznaczania poziomu składników nieorganicznych w surowicy krwi, m.in. chlorków, żelaza. W Gliwicach pracowałam 2 lata.

1 listopada 1976 roku podjęłam pracę w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Mat-Fiz-Chem UMCS w Lublinie w charakterze pracownika inżynieryjno-technicznego, najpierw pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Waksmundzkiego, a następnie prof. dr hab. Romana Lebody. W marcu 1999 zostałam przeniesiona na etat naukowo-techniczny, a w roku 2003, trzy lata po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych, na etat adiunkta. Pierwotna nazwa Zakładu w którym pracowałam i nadal pracuję, wskutek reorganizacji w roku 1982 przyjęła nazwę Zakładu Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania, a obecnie Zakładu Metod Chromatograficznych.

W latach 1984-1990 przebywałam na urlopie wychowawczym.

Obecnie mój dorobek naukowy składa się z 168 oryginalnych publikacji, w większości wydrukowanych w czasopismach zagranicznych, 9 patentów i jednego zgłoszenia patentowego oraz 163 tematów prezentowanych na konferencjach naukowych

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych (1976-2000)

W trakcie swojej pracy, obok pełnionych obowiązków zawodowych, wynikających z zajmowanego stanowiska w charakterze pracownika inżynieryjno-technicznego brałam czynny udział w realizacji badań naukowych, prowadzonych w ramach tzw. badań własnych i statutowych oraz grantów krajowych i zagranicznych. Bardzo intensywnie włączałam się w realizację prac magisterskich i doktorskich prowadzonych pod kierunkiem Profesora Lebody, mojego bezpośredniego przełożonego.

Pierwsze prace (lata 1978-1985), których jestem współautorką dotyczyły w głównej mierze preparatyki i modyfikacji właściwości powierzchniowych adsorbentów węglowo-krzemionkowych, tzw. karbosili. Taki właśnie kierunek badań był wówczas głównym nurtem w Zespole, w którym pracowałam. Atrakcyjność takich materiałów wynika z faktu, że łączą one w sobie właściwości polarnych sorbentów nieorganicznych z właściwościami niepolarnych adsorbentów węglowych, przez co mają zdolność do adsorbowania zarówno substancji organicznych jak też nieorganicznych. Istotne jest również to, że wykazują one dobre właściwości mechaniczne, lepsze od typowych węgli aktywnych, sam zaś węgiel z reguły jest wbudowany trwale w matrycę mineralną. W preparatyce tego typu adsorbentów w charakterze matrycy nieorganicznej stosowano żele krzemionkowe lub też szkła porowate. Dla uzyskania depozytów węglowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych stosowano substancje organiczne o różnym charakterze, zarówno polarne (alkohole) jak i niepolarne (węglowodory), aromatyczne i alifatyczne. W preparatyce tego typu materiałów stosowano zarówno metodę statyczną, przy wykorzystaniu wysokociśnieniowego autoklawu, jak też dynamiczną pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorze obrotowym lub fluidalnym.

Metodą statyczną, w autoklawie, preparowano adsorbenty złożone głównie przez pirolizę alkoholi alifatycznych i aromatycznych na powierzchni żeli krzemionkowych o różnej strukturze porowatej jak też na szkłach o kontrolowanej porowatości. Alkohole można zwęglać w niskich temperaturach (>350° C), co pozwala uniknąć termicznej destrukcji modyfikowanych adsorbentów. Zbadano wpływ temperatury i czasu reakcji pirolizy, ilości oraz rodzaju substancji zwęglanej na właściwości otrzymanych karbosili. Przeprowadzono badania nad możliwością wykorzystania karbosili w chromatografii. Stwierdzono, że osadzanie pirolitycznego węgla na powierzchni krzemionki powoduje nie tylko zmiany w chemicznej naturze centrów adsorpcyjnych, lecz również modyfikują jej pierwotną strukturę porowatą. Ustalono, że poprzez modyfikację w tych samych warunkach danego żelu krzemionkowego produktami pirolizy alkoholi posiadających różne wielkości cząsteczek, np.

alkoholu furfurylowego i benzylowego, można uzyskiwać karbosile o zróżnicowanej strukturze porowatej [Chem.Stos.,XXV,4(1981)507-514]. Dzieje się to na skutek wybiórczego blokowania lub objętościowego zapełniania produktami pirolizy tylko niektórych porów znajdujących się na powierzchni modyfikowanego adsorbentu.

O wiele ciekawsze efekty uzyskuje się stosując do preparatyki karbosili mieszaniny alkoholi o różnym charakterze chemicznym. Stwierdzono, że po pirolizie na powierzchni żelu krzemionkowego dwu alkoholi różniących się między sobą charakterem chemicznym (alifatyczny – aromatyczny), lecz posiadających w swoich cząsteczkach jednakowe ilości atomów węgla, otrzymuje się adsorbenty o skrajnie różnych właściwościach powierzchniowych [J.Chromatogr.,287(1984)136-147]. Natomiast modyfikując żel krzemionkowy mieszaniną takich alkoholi uzyskuje się karbosile o pośrednich właściwościach, ponieważ istnieją proste zależności pomiędzy parametrami procesu otrzymywania adsorbentu złożonego (ilością alkoholu, składem pirolizowanej mieszaniny, itp.) i jego charakterystykami powierzchniowymi (zawartością węgla w depozycie, zdolnością adsorpcyjną i rozdzielczą w chromatografii, ciepłami adsorpcji, funkcjami rozkładu energii adsorpcji X(E), strukturą porowatą). Omawiane badania pozwoliły ustalić optymalne warunki preparatyki karbosili jako wypełnień kolumn chromatograficznych. Karbosile preparowane przez pirolizę alkoholi alifatycznych odznaczają się lepszymi właściwościami rozdzielczymi, niż adsorbenty otrzymywane przez zwęglanie alkoholi aromatycznych. Wynika to z różnic w chemicznej naturze centrów adsorpcyjnych i ich topografii na obu typach karbosili. Modyfikacja żeli krzemionkowych warstwą węgla w każdym przypadku polepsza ich zdolność rozdzielczą, zwłaszcza w chromatografii związków polarnych. Analiza widm IR szeregu adsorbentów węglowo-krzemionkowych wykazała, ogólnie rzecz biorąc, obecność w ich depozycie elementów alkilowanych, aromatycznych związków policyklicznych oraz powierzchniowych grup hydroksylowych krzemionki. Obecność tych ostatnich grup pozwala silanizować karbosile, co udokumentowano w jednej z moich publikacji [Chem.Anal.,29(1984)267-279]. W kilku też pracach przedstawiono wyniki badań nad przydatnością karbosili w adsorpcyjno-podziałowej chromatografii gazowej. Powierzchnie karbosili modyfikowano tutaj poprzez częściową dezaktywację niejednorodności energetycznej za pomocą niedużej ilości związków wysokocząsteczkowych [Ann. UMCS, Sec. AA, Vol. XXXVI(1981)1-19; Chem.Anal.,23(1978)397-407; Chem.Anal.,27(1982) 417; Chromatographia,17(1983)491-492;. Chem.Anal., 30(1985)615-623].

Do oceny właściwości fizykochemicznych preparowanych adsorbentów stosowaliśmy wiele metod fizykochemicznych, m.in. mikroskopię elektronową (SEM i TEM),

niskotemperaturową adsorpcji azotu, dyfrakcję rentgenowską (XRD). Jednakże w tym okresie czasu szczególnie dużo uwagi poświęcaliśmy badaniom przy wykorzystaniu chromatografii gazowej. Uzyskiwane dane chromatograficzne służyły do oceny właściwości energetycznych powierzchni preparowanych materiałów. Jakkolwiek problemy energetycznej niejednorodności powierzchni adsorbentów i katalizatorów były już znacznie wcześniej (lata czterdzieste i później) przedmiotem nielicznych prac, m.in. Rogińskiego, Hilla i Sipsa, to jednak rozwój badań nad metodami wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji X(E), charakteryzującej globalną niejednorodność powierzchni ciała stałego, rozpoczął się na dobre dopiero w latach siedemdziesiątych. Chromatografia gazowa była tutaj predestynowana jako metoda pomiaru danych adsorpcyjnych do wyliczania funkcji dystrybucji centrów adsorpcyjnych, nie tylko ze względu na jej wielkie zalety techniczne, lecz również teoretyczne. W badaniach adsorpcji wiadomo, że powierzchnia homogeniczna jest modelem wyidealizowanym. Energetyczna niejednorodność powierzchni adsorbentów może być pozytywnym czynnikiem w rozdziałach chromatograficznych, jednakże jest ona powodem rozmycia pasm chromatograficznych, szczególnie wtedy gdy różnice pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami energii adsorpcji są duże. Dlatego też problem ilościowego opisu powierzchniowej niejednorodności stał się przedmiotem wielu badaczy (m.in. Rudziński, Waksmundzki, Leboda, Jaroniec, Suprynowicz), a pierwsze jego próby podjęli Rogiński i współ. [Osnowy primienienija chromatografii v katalizie, Nauka, Moskwa, 1967]. Podstawę do wszelkich obliczeń wielkości fizykochemicznych z danych chromatograficznych stanowią parametry krzywych elucji, takie jak: czas retencji maksimum piku, jego kształt i pole. Wiele obliczeń chromatograficznych prowadzi się na podstawie gaussowskiego kształtu piku. Jest to najczęściej duże przybliżenie, ponieważ na ogół w praktyce otrzymuje się piki, które nie są idealnie symetryczne. Ponadto, czasy retencji mierzone do maksimum piku są tylko w przybliżeniu średnimi wartościami dla wszystkich molekuł adsorbatu. Głębszą analizę zjawisk zachodzących w kolumnach chromatograficznych, jak również możliwość bardziej adekwatnego scharakteryzowania powierzchni adsorbentów można dokonać poprzez zastosowanie teorii momentów statystycznych. Na podstawie współrzędnych punktów znajdujących się na krzywych elucji teoria ta pozwala dokładnie wyliczyć wszystkie parametry pików. Dlatego też celem jednej z moich prac [Chemia Stosowana, XXVIII, 2 (1984) 339-348] było sprawdzenie przydatności teorii momentów statystycznych do badania niejednorodności energetycznej adsorbentów złożonych krzemionkowo-węglowych oraz mieszanych, a także do badania wpływu tej niejednorodności na kształt pików chromatograficznych. W przygotowaniu danych do obliczeń funkcji rozkładu energii

adsorpcji zastosowano dwie metody: klasyczną i statystyczną. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono wpływ zwiększającej się niejednorodności adsorbentu mieszanego na rozmycie pasma chromatograficznego, a tym samym na kształt profilu piku. Stwierdzono wyraźne korelacje pomiędzy obliczonymi wartościami średniej energii adsorpcji, stałej Henry'ego oraz różniczkowymi rozkładami energii adsorpcji przy zastosowaniu metody statystycznej. Takich korelacji natomiast nie można było stwierdzić biorąc pod uwagę dane przygotowane metodą klasyczną. W ten sposób wykazano celowość wykorzystania teorii momentów statystycznych do obliczeń wielkości fizykochemicznych z danych chromatograficznych.

W efekcie prowadzonych w tym czasie badań do roku 1985 mój dorobek naukowy wynosił **13 publikacji** wydrukowanych w czasopismach głównie o zasięgu światowym, m.in. Journal of Chromatography, Chromatographia, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Materials Chemistry and Physics, Chemia Analityczna czy Chemia Stosowana.

W tym czasie powstało także kilka zgłoszeń patentowych dotyczących preparatyki i modyfikacji karbosili, które następnie uzyskały rangę patentów [Patent Nr 120371, 4.XI. 1983r; Patent Nr 123303, 21.XI.1984; Patent Nr 130767, 18.IV.1986; Patent Nr 133031, 9.III.1987; Patent Nr 135973, 31.III.1987; Patent Nr 139851, 28.IX.1988]. Na uwagę zasługuje tutaj fakt, że przedmiotem jednego z patentów jest „Sposób otrzymywania adsorbentów złożonych mineralno-węglowych i urządzenie do otrzymywania adsorbentów złożonych mineralno węglowych" [Patent Nr 130767, 18.04.1986]. Obecnie reaktor, o którym mowa jest niezastąpiony w preparatyce karbosili i modyfikacji adsorbentów węglowych. Adsorbenty wytwarzane omawianym sposobem cechuje bardzo duża twardość, doskonałe przyleganie depozytu węglowego do podłoża, którego nie daje się usunąć nawet HF. Spełniało to, w pewnym sensie, oczekiwania innych badaczy (Bebris, Nikitin, Guiochon), co do możliwości tworzenia substytutów adsorbentów węglowych wolnych od ich wad. Pierwsze wyniki badań nad otrzymywaniem karbosili metoda dynamiczną zostały przedstawione w publikacji [Chem.Anal.,29(1984)61-70]. Adsorbenty węglowo-krzemionkowe otrzymane były poprzez pirolizę dichlorometanu na powierzchni porów żelu krzemionkowego.

W dalszych pracach stwierdzono liniowe zależności wielkości powierzchni właściwej S od zawartości węgla dla szeroko porowatych żeli krzemionkowych. W przypadku modyfikacji warstwą węgla wąskoporowatych żeli krzemionkowych zależność ta jest bardziej złożona. Przy pełnym pokryciu powierzchni modyfikowanego adsorbenta warstwą węgla powierzchnia właściwa zależy głównie od tekstury depozytu węglowego. Badania mikroskopowe ujawniły globularną strukturę depozytów węglowych. Wielkość globul zależy

m.in. od temperatury procesu pirolizy CH_2Cl_2. Na ogół wytwarzane globule są niejednorodne pod względem rozmiarów. Z tego m.in. powodu adsorbenty te wykazują silne właściwości adsorpcyjne i dużą niejednorodność energetyczną. Prowadząc reakcje pirolizy CH_2Cl_2 w autoklawie uzyskuje się bardziej jednorodne globule, niż w warunkach dynamicznych.

Mój zapał do pracy naukowej został doceniony przez ówczesnego kierownika Zakładu Pana Profesora Zdzisława Suprynowicza. W roku 1983 zostałam przez Niego wytypowana z Zakładu jako stypendystka IUNESCO na roczny staż naukowy do Japonii. Dokumenty zostały wysłane lecz w tym roku stypendium przyznano naukowcom z innego kraju. W następnym roku już nie mogłam aplikować gdyż urodziłam syna i poszłam na **6-letni urlop** wychowawczy.

Po powrocie z urlopu wychowawczego (**rok 1990**) pracowałam dalej nad problemami związanymi z preparatyką i modyfikacją adsorbentów węglowo-mineralnych. W tym czasie, w efekcie rozwijającej się intensywnie współpracy z Narodową Akademią Nauk Ukrainy (Prof. V.A. Tertykh, Dr V.V. Sydorchuk, V.I. Bogillo, Prof. V.V. Turov, Prof. V.M. Gun'ko), asortyment dotychczas stosowanych matryc mineralnych w procesie otrzymywania adsorbentów węglowo-mineralnych rozszerzyłam o materiał **nieporowaty**, tj. pirogeniczny ditlenek krzemu – Aerosil [Mat.Chem.Phys.,39(1994)136-141; J.Non-Crystalline Solids,189(1995)265-269; Langmuir,11(1995)931-935; J.Chem.Soc.Faraday Trans.,93(1997) 4047-4053; Coll.Surf., A: 135(1998)253-265; Langmuir, 16(2000)374-382]. Również po raz pierwszy, w charakterze prekursorów substancji węglowej w procesie otrzymywania adsorbentów węglowo-krzemionkowych zastosowałam związki metaloorganiczne, tj. acetyloacetoniany metali przejściowych (Ti, Zr, Zn, Co, Ni, Cr). W ten sposób możliwym było otrzymanie jakościowo nowych adsorbentów węglowo-krzemionkowych, z perspektywą wykorzystania ich w różnych dziedzinach fizykochemii i techniki, a także ukazanie nieznanych dotąd cech tego typu adsorbentów [J.Coll.Interface Sci.,206(1998)58-65; Composite Interfaces, vol. 6, 1(1999)34-47].

Atrakcyjność adsorbentów węglowo-mineralnych wynikała nie tylko z poznawczego punktu widzenia (nowa generacja materiałów), lecz również z praktycznego. Co więcej, istnienie szerokich możliwości regulowania właściwości fizykochemicznych, w tym i chemii powierzchni takich adsorbentów, stawia je w rzędzie jednych z najbardziej perspektywicznych materiałów. Do najważniejszych znanych z literatury zastosowań adsorbentów węglowo-mineralnych można zaliczyć:

- do celów analitycznych, w tym:
  - w chromatografii,
  - w analizie śladowej do izolacji i wzbogacania śladowych ilości substancji organicznych zawartych w wodzie,
- do badań teoretycznych jako adsorbenty modelowe,
- do celów technologicznych, w tym:
  - w różnych procesach fizykochemicznych, np. do uzdatniania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego,
  - jako nośniki katalizatorów,
  - w technologii oczyszczania wód i ścieków,
  - w biotechnologii jako nośniki komórek bakterii różnych mikroorganizmów.
- do celów specjalnych, jako
  - produkty pośrednie w procesach otrzymywania adsorbentów węglowych o ściśle sprecyzowanych właściwościach, m.in. węglowych sit molekularnych czy też różnych form węgla (grafitopodobne, włókniste, itp.),
  - w medycynie jako hemo- i enterosorbenty w leczeniu wielu schorzeń i zatruć.

Natomiast celowość wykorzystania krzemionek **nieporowatych** (Aerosili) w charakterze matryc nieorganicznych do preparowania adsorbentów złożonych węglowo-krzemionkowych (**karboaerosili**) wynikała z wielu względów, m.in.

- z ich wysokiej czystości (>99.5% w/w SiO_2), która predystynuje je do odpowiedniego wykorzystania w elektronice oraz w enterosorpcji.
- ze specyficznej struktury – stan swobodnodyspersyjny (nieporowate globule krzemionkowe tworzące agregaty i aglomeraty) – pozwalającej na rozszerzenie asortymentu preparowanych materiałów, oraz
- z różnorodnego ich zastosowania w praktyce jako sorbentów, napełniaczy polimerów, mas plastycznych i gum, zagęszczaczy zdyspergowanych układów, nośników dla chromatografii i katalizatorów czy też w medycynie jako enterosorbentów.

Dlatego też w następnych latach, przy intensywnej współpracy z naukowcami Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie powstała ogromna liczba prac przy wykorzystaniu tlenków pirogenicznych, głównie SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 oraz ich układów hybrydowych jako matryc w otrzymywaniu adsorbentów złożonych mineralno-węglowych.

Na uwagę zasługuje tutaj fakt, że w Kalushu, na Ukrainie znajduje się fabryka tego typu pirogenicznych adsorbentów. Istnieje ścisła współpraca tej firmy z Instytutem Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy.

W omawianym okresie czasu, tj. jeszcze przed uzyskaniem przeze mnie stopnia naukowego doktora, niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na ukierunkowanie moich zainteresowań naukowych było także zastosowanie odpowiednich metod badawczych nie stosowanych dotychczas przez nas w testowaniu tego typu adsorbentów. Było to możliwe dzięki poszerzeniu współpracy z naukowcami z innych zakładów naszego Wydziału, a także z naukowcami z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (NANU) w Kijowie. Były to następujące metody badawcze:

- Spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego (^{1}H NMR) z wykorzystaniem metodyki zamrażania fazy ciekłej – dzięki współpracy z Prof. V.V. Turovem z Instytutu Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (ICP NANU)
- Metody mechaniki kwantowej – dzięki współpracy z Prof. V.M. Gun'ko (ICP NANU)
- Analiza termiczna w warunkach quasi-izotermicznych (Q-TG) – dzięki zakupieniu przez nas nowego wysokoczułego Derywatografu C, produkcji węgierskiej z możliwością prowadzenia eksperymentów w takim reżimie. Przy wykorzystaniu tej metody możliwym było badanie właściwości zaadsorbowanych warstewek wody i innych substancji na powierzchni preparowanych adsorbentów.
- Metody elektrofizyczne (*pomiary przenikalności dielektrycznej*) – we współpracy z Narodową Akademią Nauk Ukrainy (Dr V.I. Zarko, Dr V.V. Sydorchuk)
- Metody elektromigracyjne (*pomiary potencjału zeta, dyspersji i rozmiarów cząstek)* – we współpracy z naukowcami Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów i Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UMCS oraz z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy.

Oprócz prac nad preparatyką i modyfikacją właściwości adsorbentów krzemionkowych i krzemionkowo-węglowych równoległym nurtem badań Zespołu, w którym pracowałam i nadal pracuję, były prace związane z modyfikacją struktury porowatej węgli aktywnych otrzymywanych na bazie surowców naturalnych (pestki śliwek, koks, węgiel kamienny, węgiel drzewny). W tym czasie dysponowaliśmy dużą masa węgla aktywnego z pestek śliwek, który otrzymaliśmy nieodpłatnie z Zakładów Suchej Destylacji Drewna „Gryfskand" w Hajnówce. Węgiel ten stanowił odpad produkcyjny, w związku z tym dla

uzyskania wartościowego produktu do badań należało odsiać odpowiednie frakcje, a następnie odmyć od zanieczyszczeń mineralnych i organicznych. Jednakże podczas siania na sucho ziarenka węgla elektryzowały się, co w rezultacie uniemożliwiało separację poszczególnych frakcji. Wówczas to zostało przeze mnie opracowane urządzenie pozwalające na skuteczne sianie na mokro. Rozwiązanie to uzyskało rangę patentu [Patent Nr 162650, 31.XII.1993].

W badaniach nad modyfikacją węgli aktywnych bardzo dużo uwagi poświęcono sposobom regulowania ich struktury porowatej w kierunku zwiększania udziału mezoporów. Były to zarówno metody katalitycznego zgazowania w obecności katalizatora wapniowego, jak też próby „zaklejania" mikroporów za pomocą depozytu węglowego uzyskiwanego poprzez termiczny rozkład dichlorometanu. Efektem prowadzonych prac było uzyskanie patentu, w których przedstawiono sposób modyfikacji struktury porowatej adsorbentów węglowych w kierunku rozwijania układu mezoporowatego [Patent, Nr PL 169908 B1, 30.09.1996 WUP 09/96]. Zastosowano tutaj jony Ca(II) jako katalizator reakcji zgazowania parą wodną, prowadzącą do modyfikowania tekstury materiału węglowego. W porównaniu do typowego znanego procesu aktywacji fizycznej, tj. parą wodną bez użycia katalizatora, zaproponowany sposób pozwalał obniżyć temperaturę reakcji o około 200°C oraz skrócić czas jej trwania, przy tym objętość mezoporów rosła około 2-3 krotnie. Warto tutaj zauważyć, że podobne rezultaty można uzyskać stosując $ZnCl_2$ jako katalizatora procesu aktywacji chemicznej. Jednakże, wymagana ilość tej soli jest kilkadziesiąt razy większa niż Ca(II), a ponadto po reakcji zgazowania należy ją usunąć z powierzchni modyfikowanego węgla aktywnego, co jest kłopotliwe, tym bardziej, że $ZnCl_2$ jest substancją szkodliwą dla środowiska naturalnego.

Jako jedyny pracownik inżynieryjno-techniczny w Zespole wszystkie eksperymenty od strony technicznej wykonywałam sama, a także brałam udział w ich testowaniu i opracowywaniu wyników badań, które następnie były prezentowane w formie publikacji, patentów lub też wystąpień na konferencjach naukowych. Preparowane adsorbenty węglowe były badane pod względem ich właściwości fizykochemicznych, przy zastosowaniu szerokiego spektrum metod adsorpcyjnych, mikroskopowych i spektralnych. Otrzymane wyniki badań były przedmiotem publikacji w czasopismach naukowych [Adsorption Science and Technology, 14,5(1996)319-330; Langmuir,13(1997)1211-1217; Carbon,36,4(1998) 417-425] oraz były prezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych [m.in. V Ogólnopolskie Seminarium Chromatograficzne nt. Analiza Śladowa i Przygotowanie Próbek

w Ochronie Środowiska, str. 53 wrzesień 1992; I Kongres Technologii Chemicznej, Wrzesień 19-22, 1994, Szczecin; II Międzynarodowe Sympozium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids, Wrzesień 4-10, 1995, Zakopane-Levocha, Poland-Slovakia; Zjazd Naukowy PTChem., Wrzesień 25-28, 1995, Lublin; The European Carbon Conference Carbon 96 - Newcastle, UK, July 1996; II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław 15-18 września 1997; CARBON'97, Twenty-Third Biennal Conference on Carbon, The Pennsylvania State University, State College, Pennstate, Pennsylvania, USA, July 13-18, 1997].

W omawianym okresie czasu, dzięki współpracy międzynarodowej z naukowcami z Uniwersytetu Iwana Franko we Lwowie (Dr. V.O. Vasylechko, Dr L.O.Lebedynets, Dr. G. V. Gryshchouk) oraz z Uniwersytetu w Uzhgorodzie (Prof. V. I. Gomonay, N.P. Golub, K.Y. Shekeresh) powstało też kilka publikacji dotyczących badań nad wykorzystaniem zeolitów zakarpackich, tj. klinoptilolitu i mordenitu do adsorpcji jonów metali ciężkich, tj. Hg(II), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Cu(II) [Ochrona Środowiska, 4,71(1998)3-6; Chem.Anal. (Warszawa), 44(1999)1013-1024] oraz chloroformu [Ochrona Środowiska, 3(70)(1998)27-30] z roztworów wodnych.

W tym miejscu można stwierdzić, że większość prac związanych z preparatyką i modyfikacją właściwości adsorbentów węglowo-krzemionkowych (począwszy od roku 1994 do 2000) stała się podstawą do mojej rozprawy doktorskiej. Do momentu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych (**połowa roku 2000**) mój dorobek naukowy wynosił 30 publikacji oraz 36 tematów prezentowanych na konferencjach naukowych.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej było otrzymanie jakościowo nowych adsorbentów węglowo-krzemionkowych, z perspektywą wykorzystania ich w różnych dziedzinach fizykochemii i techniki, a także ukazanie tego typu adsorbentów w nowym świetle na podstawie wyników szeroko zakrojonych badań oraz na tle dotychczasowych danych literaturowych. Osiągnięcie zamierzonego celu realizowano poprzez odpowiednią preparatykę adsorbentów węglowo-krzemionkowych oraz ich modyfikację, jak też zastosowanie metod badawczych, dotychczas nie wykorzystywanych w badaniach adsorbentów węglowo-mineralnych.

Zastosowanie aerosili do wytwarzania adsorbentów złożonych dało możliwość otrzymania jakościowo nowych materiałów w porównaniu do znanych karbosili, preparowanych na bazie porowatych krzemionek. Jak wiadomo, aerosile są to wysoko zdyspergowane materiały (rozmiar cząstek rzędu kilku – kilkudziesięciu nm), występujące na

ogół w stanie swobodnodyspersyjnym. Charakteryzują się one bardzo małą gęstością pozorną i nasypową. Te szczególne cechy aerosili wymagały odpowiedniego podejścia do preparatyki adsorbentów złożonych, nieco różniącego się od podejścia stosowanego do otrzymywania takich adsorbentów na bazie porowatych żeli krzemionkowych, posiadających duże ziarna. Chodziło tutaj o opanowanie preparatyki karboaerosili o powtarzalnych właściwościach oraz zachowujących swobodnodnodyspersyjny stan wyjściowego aerosilu. Stan, w jakim występuje dany karboaerosil może odgrywać istotną rolę w formowaniu się warstewek cieczy zaadsorbowanych na ich powierzchni. Stwierdzono to na podstawie badań porównawczych termodesorpcji wody z karboaerosili swobodno- i związanodyspersyjnych.

Podobnie, użycie acetyloacetonianów metali pozwoliło na spreparowanie nowego typu adsorbentów złożonych, zawierających – w zależności od rodzaju metalu - oprócz depozytu węglowego i krzemionki, tlenki metali (Ti, Cr, Ni, Zr). Związki tego typu stosuje się do preparowania metalicznych katalizatorów. W naszym przypadku można było przypuszczać, że piroliza odpowiednich acetyloacetonianów metali pozwoli na uzyskanie w jednym procesie bardziej złożonych adsorbentów węglowo-mineralnych, zawierających w swoim składzie inne związki, jak na przykład TiO_2, ZrO_2, itp. Zauważmy tutaj, że obecnie w świecie bardzo silnie rozwijają się badania nad otrzymywaniem nowych materiałów typu X/SiO_2, gdzie X = TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Ge_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, itp., czy też adsorbentów wieloskładnikowych, ze względu na ich duże znaczenie dla katalizy, adsorpcji, ochrony środowiska, technologii wytwarzania różnych materiałów. Materiały takie wytwarza się dość skomplikowanymi metodami, m.in. zol-żel, chemicznego deponowania par (CVD), molekularnego nawarstwiania (ML), wysokotemperaturową hydrolizą. Struktura i właściwości złożonego adsorbentu tlenkowego zależą od zastosowanej metody i warunków prowadzenia procesu preparatyki. Tak więc, zastosowanie acetyloacetonianów do preparatyki adsorbentów złożonych stwarzało szansę na opracowanie alternatywnej metody otrzymywania wieloskładnikowych adsorbentów typu X/SiO_2, gdzie X oznacza tlenek odpowiedniego metalu i/lub depozyt węglowy.

Mechanizm procesów chemicznych i fizykochemicznych przebiegających podczas pirolizy acetyloacetonianów na powierzchni krzemionki jest złożony, zależy m.in. od rodzaju metalu obecnego w tym związku. Stąd wśród spreparowanych adsorbentów były i takie, które zawierały również dany metal (Co, Ni), czy też jego krzemian (Zn). Nie mniej jednak, można sądzić, że zaproponowany sposób wytwarzania adsorbentów węglowo-mineralnych można traktować jako alternatywną metodę otrzymywania adsorbentów złożonych typu X/SiO_2. Przy tym zaletę tego sposobu można upatrywać w jego prostocie, polegającej na tym, że podczas

jednego procesu jednostkowego - pirolizy, przebiegającej w stosunkowo łagodnych warunkach, wytwarza się wszystkie zadane fazy X. W pracy [J.Coll.Interface Sci., 231 (2000) 13-25] przedstawiono głębszą analizę charakterystyk strukturalnych (parametry struktury porowatej, krystalicznej, fraktalności) oraz energetycznych (funkcje rozkładu energii adsorpcji azotu oraz desorpcji wody) omawianych adsorbentów. Nie stwierdzono liniowych zależności pomiędzy tymi charakterystykami dla adsorbentów złożonych typu $C/X/SiO_2$ i zawartością w nich depozytu C/X. Bardziej klarowne korelacje obserwuje się natomiast w przypadku karbosili otrzymanych na drodze pirolizy różnych ilości acetyloacetonu na powierzchni krzemionki. Obecność fazy X komplikuje te zależności, ponieważ faza ta w mniejszym lub większym stopniu zwiększa niejednorodności geometryczne i energetyczne powierzchni. Okazuje się, że ta złożoność omawianych zależności nie jest wyłączną cechą proponowanego tutaj sposobu preparowania adsorbentów $C/X/SiO_2$, czy też X/SiO_2, bowiem również innymi metodami, w tym m.in. chemicznego osadzania par (CVD) [Langmuir, 16 (2000)3227-3243] otrzymuje się w mniejszym lub większym stopniu niejednorodne pod względem strukturalnym i energetycznym adsorbenty typu X/SiO_2 $C/X/SiO_2$. Zupełnie możliwe, że jest to immanentna cecha takich adsorbentów albo stosowanych do tej pory metod ich otrzymywania

Podobnie, hydrotermiczna obróbka, zwłaszcza z udziałem H_2O_2, okazała się skuteczna jako sposób na jakościowe rozszerzenie asortymentu złożonych adsorbentów węglowo-krzemionkowych. Efektem takiej obróbki jest bowiem wzrost aktywności karbosili w procesach adsorpcji fizycznej i chemicznej. W pracy [Ads.Sci.Technol., 18, 2(2000)83-95] przedstawiono wyniki badań równowag procesu adsorpcji błękitu metylenowego z roztworów wodnych na powierzchni zhydroksylowanego żelu krzemionkowego (Si-60, Merck) oraz karbosili spreparowanych na jego bazie (5 i 18 % w/w C), które dodatkowo modyfikowano hydrotermicznie z udziałem H_2O_2. Badania wykonano w szerokim zakresie pH. Obecność depozytu węglowego powoduje znaczne zwiększenie odporności adsorbentu na działanie alkaliów, zaś hydrotermiczna obróbka wodą utlenioną intensyfikuje tę odporność. Stwierdzono również, że mechanizm procesu adsorpcji błękitu metylenowego na zhydroksylowanej krzemionce i karbosilach jest różny, co wiązano ze specyficznymi właściwościami tego barwnika.

Niezwykle owocne okazało się wykorzystanie metody ^1H NMR do badań spreparowanych adsorbentów. Dzięki temu możliwe było ukazanie nieznanych do tej pory właściwości takich materiałów. Przy czym, oczywistym było, że zawartość depozytu w adsorbencie złożonym, tj. topografia i chemiczna natura centrów adsorpcyjnych będą

determinowały jego zachowanie się w różnych układach. Wiele ciekawych informacji wniosły zwłaszcza badania porównawcze adsorbentów węglowo-krzemionkowych otrzymywanych na bazie porowatych żeli krzemionkowych [Langmuir, 13(1997)1237-1244; J.Coll. Interface Sci.,206(1998)58-65; Composite Interfaces, 6,1(1999)34-47] i nieporowatego aerosilu [Langmuir, 11(1995)931-935; Ads. Sci.Technol., 14, 5(1996)319-330; J.Chem. Soc. Faraday Trans., 93(1997)4047-4053]. Dotyczą one formowania się warstw adsorpcyjnych wody i innych substancji, jak też zachowania się karboaerosili w różnych układach woda/adsorbent. W procesach adsorpcji z fazy ciekłej uporządkowane warstwy rozpuszczalnika na powierzchni adsorbentu, tworzące się poprzez formowanie na granicy międzyfazowej pierwotnych kompleksów adsorpcyjnych, stanowią bazę dla tworzenia kolejnych „ustrukturyzowanych" warstw. Dlatego też obecne w roztworze cząsteczki adsorbatu muszą pokonywać warstwę rozpuszczalnika „ustrukturyzowanego" przez powierzchnię adsorbentu. Formowanie takich warstw może wywierać istotny wpływ na możliwości wykorzystania ciał stałych jako adsorbentów, napełniaczy polimerów, mediów zagęszczających zdyspergowane układy, katalizatorów i ich nośników. Jak się okazało, strukturę takich warstw można z powodzeniem badać przy wykorzystaniu metody ^{1}H NMR w połączeniu z metodyką zamrażania fazy ciekłej. Celowym było przeprowadzenie szerszych badań z użyciem tej metody, tj. badań porównawczych na adsorbentach złożonych spreparowanych na bazie krzemionki nieporowatej (karboaerosilach) i porowatej (karbosilach). Badania takie przeprowadzono, biorąc pod uwagę specyficzne właściwości aerosili jako materiału wyjściowego do preparatyki adsorbentów zawęglonych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stopień zawęglenia krzemionki wpływa na rodzaj miejsc aktywnych dla adsorpcji wody. Podstawowymi centrami adsorpcji wody na zdyspergowanych cząstkach pirogenicznej krzemionki są powierzchniowe grupy hydroksylowe. Oddziaływanie jej z wodą ogranicza się do 9 molekularnych warstw. Niski stopień zawęglenia powierzchni aerosilu powoduje, że na takim adsorbencie tworzą się warstwy wody o grubości do 40 średnic molekularnych. Dalsze zwiększenie zawartości depozytu węglowego na powierzchni karboaerosilu nie powoduje różnic w grubości tych warstw w stosunku do aerosilu. Stwierdzono różnice w strukturze depozytu węglowego w karboaerosilach i karbosilach. Depozyt węglowy tworzący się na powierzchni mezoporowatego żelu krzemionkowego jest bardziej zwarty niż na powierzchni nieporowatej pirogenicznej krzemionki. Stwierdzono również, że zarówno na wyjściowym żelu krzemionkowym, jak i na otrzymanych na jego bazie karbosilach, następuje wzrost

temperatury zamarzania wody w porach adsorbentu, w stosunku do adsorbentów pirogenicznych.

Z kolei badania karboaerosili metodami elektrokinetycznymi oraz spektroskopową korelacją fotonów ujawniły m.in. sposób zawęglania się aerosili, kreowania porowatości, jak również formowania się agregatów i aglomeratów zawęglonych cząstek.

Również bardzo interesujące były badania właściwości elektrycznych adsorbentów węglowo-krzemionkowych. W jednej z prac [J.Non-Crystalline Solids, 189(1995)265-269] przedstawiono charakterystyki właściwości elektrycznych badanych karboaerosili, tj. przenikalność elektryczną ε', straty dielektryczne ε'' oraz opór właściwy ρ. Wielkość parametru (ε') daje informację o tym, ile razy zwiększa się pojemność kondensatora (w stosunku do jego pojemności w próżni) lub zmniejsza się natężenie pola elektrycznego, jeśli pomiędzy jego okładki zostanie umieszczony dielektryk. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości węgla obecnego na powierzchni adsorbentów następuje wzrost przenikalności dielektrycznej ε' oraz strat dielektrycznych ε''. Wartości ε' i ε'' zmieniają się odpowiednio od 1.5 i 0.02 dla krzemionki do 2,4 i 0.06 dla karboaerosilu zawierającego 19,6 % w/w C. Równocześnie następuje sukcesywne zmniejszanie oporu właściwego ρ, od 10^{12} dla krzemionki do $0.1 \cdot 10^{8}$ Ω·m dla karboaerosilu zawierającego 6,5 % depozytu węglowego, zaś w przypadku karboaerosilu o dużej zawartości węgla (19,6%) wielkość ta gwałtownie spada do $7.1 \cdot 10^{6}$, osiągając dla próbki zawierającej 36 % w/w C wartość $\rho = 10^{3}$ Ω·m, charakterystyczną dla czystych materiałów węglowych [S.V.Shulepov, Physics of Carbon-Graphite Materials, Nauka, Moskwa, 1972]. W ostatnim przypadku, grubość warstwy węgla pirolitycznego wynosiła około 4 nm (wynikało to z różnicy średnicy globul D dla aerosilu i karboaerosilu, tj. odpowiednio 10.5 oraz 18.5 nm). Na tej podstawie można było sądzić, że właściwości dielektryczne karboaerosili można regulować poprzez odpowiedni dobór ilości naniesionego depozytu węglowego na powierzchnię krzemionki, tj. zmieniając stopień pokrycia jej powierzchni oraz grubość warstwy depozytu. Fakt, że karboaerosile dobrze przewodzą prąd elektryczny również sugeruje pewne możliwości wykorzystania tych materiałów, chociażby jako komponentów tworzyw sztucznych o specjalnych właściwościach, czy też w elektronice lub elektrochemii.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych (od połowy roku 2000)

Ścisła współpraca z naukowcami z Instytutu Chemii Powierzchni Akademii Nauk Ukrainy nadal rozwija się bardzo intensywnie. Kontynuowane są badania nad preparatyką i modyfikacją właściwości fizykochemicznych adsorbentów węglowych i krzemionkowo-węglowych. W latach 2000-2002 wspólnie z naukowcami z Akademii Nauk Ukrainy (m.in. Prof. V.M.Gun'ko, Prof. V.V.Turov, Dr. V.I.Zarko) realizowaliśmy grant NATO pt. „Projektowanie, badanie i testowanie adsorbentów węglowo-mineralnych niemodyfikowanych i modyfikowanych" (N^o: EST.CLG.976890). Celem tego projektu było otrzymanie i charakterystyka adsorbentów węglowo-mineralnych posiadających mozaikową strukturę powierzchni składającą się z odsłoniętych płatów tlenkowych, pirowęgla oraz związanych grup funkcyjnych. Taka budowa powierzchni adsorbentów pozwalała na zapewnienie specyficznych i niespecyficznych oddziaływań z substancjami organicznymi o właściwościach polarnych, takich jak: fenole, dioksyny, związki chloroorganiczne, itp. oraz niepolarnych (np. bi-fenyle), jak też z jonami metali ciężkich w różnych mediach. Zaprojektowano wiele nowych materiałów hybrydowych opartych na różnego rodzaju matrycach nieorganicznych (indywidualnych SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 i złożonych) porowatych i pirogenicznych jak też różnego typu prekursorach węglowych. Wykazano, że adsorbenty posiadające mozaikową strukturę powierzchni mogą poprawiać efektywnie adsorpcję substancji polarnych i niepolarnych z różnych mediów. Ponadto okazało się, że dodatkowa obróbka (modyfikacja hydrotermiczna, utlenianie, redukcja) tego typu adsorbentów pozwala na podwyższenie ich pojemności adsorpcyjnej w stosunku do toksycznych substancji aromatycznych.

W efekcie trwającego 2 lata projektu powstało kilkadziesiąt publikacji wydrukowanych w czasopismach o obiegu światowym, m.in. J.Colloid Interface Sci. 238,2(2001)340-356; Langmuir 17,11(2001)3148-3161; Appl.Surf.Sci.,191(2002)286-299; Coll.Surf.A, 220(2003) 69-81; Ads.Sci.Technol.,19(2001)385-396; J.Colloid Interface Sci., 237(2001)120-129. Wyniki badań były też prezentowane na konferencjach międzynarodowych i krajowych, m.in. "Silica-2001" (Wrzesieńr 3-6, 2001, Mulhouse, Francja); 4th International Symposium "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids", ISSHAC-4, 27-31 Sierpień 2001, Kraków, Poland; V Ukrainian-Polish Symposium „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications", , Wrzesień 4-9, 2000 Odessa, Ukraine; VI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications

(Wrzesień 9-13, 2001, Odessa); Doroczne Spotkanie Sekcji PTChem, Fizykochemia Zjawisk Międzyfazowych, październik 25-26, 2002, Lublin.

Prawie bezpośrednio po zakończeniu wspomnianego wyżej grantu, dotyczącego badań nad adsorbentami węglowo-mineralnymi, wspólnie z naukowcami Akademii Nauk Ukrainy otrzymaliśmy kolejny grant NATO na lata 2003-2005, N^{o}: EST.CLG 979895. Tytuł tego projektu brzmiał „Adsorbenty węglowe i hybrydowe (mieszane) do wychwytu substancji toksycznych, narkotycznych i wybuchowych". Podczas realizacji tego projektu rozszerzono omówione wcześniej doświadczenia nad modyfikacją węgli aktywnych. Do regulowania parametrów struktury porowatej węgli aktywnych zastosowano zarówno katalityczne zgazowanie jak i zawęglanie produktami pirolizy dichlorometanu. Jak wiadomo, w efekcie zgazowania węgla aktywnego jego ziarenka stają się mniej wytrzymałe mechanicznie. Natomiast, jak było wspomniane wcześniej, zaletą depozytów powstających z pirolizy dichlormetanu jest ich niezwykle duża wytrzymałość mechaniczna i łatwość tworzenia materii węglowej. Wykorzystując obydwa procesy modyfikacji opracowano metodę preparatyki adsorbentów węglowych niezawierających mikroporów lub zawierających ich bardzo małe ilości (w zależności od rodzaju materiału wyjściowego), posiadających niewielkie wielkości powierzchni właściwej (od kilku do około 100m^2/g) i – co wówczas dla takich adsorbentów węglowych było trudne do osiągnięcia - stosunkowo duże objętości porów i wysoką wytrzymałość mechaniczną. Prowadziliśmy także badania nad modyfikacją chemii powierzchni adsorbentów węglowych poprzez obróbkę w warunkach utleniających (przegrzana para wodna lub nadtlenek wodoru) lub redukujących (wygrzewanie w atmosferze wodoru). Preparowane adsorbenty były badane zarówno pod względem struktury porowatej jak i chemii powierzchni, przy wykorzystaniu szerokiego spektrum metod wymienionych wcześniej. Równolegle pracowaliśmy nad zastosowaniem tych materiałów w różnych procesach adsorpcyjnych, m.in. w charakterze wypełnień kolumienek ekstrakcyjnych SPE do zatężania i izolowania nitrozwiązków wybuchowych [Carbon, 40(2002)389-396; J.Colloid Interface Sci., 266(2003)388–402) oraz narkotyków (J.Colloid Interface Sci.,282(2005) 261-269; Central European Journal of Chemistry, 8(4)(2010)750-757], we współpracy z Dr Waldemarem Tomaszewskim z Agencji Bezpieczeństwa Wewnętrznego w Warszawie, a także bojowych substancji toksycznych we współpracy z Dr Dorotą Palijczuk z Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii w Warszawie [J.Coll. Interface Sci.,250(2002)5-17; J.Colloid Interface Sci.,253(2002)23-34; Appl.Surf.Sci.,214(2003)178-189; Adsorption,11(2005)163-168; Adsorption,11(2005)715-718; J.Colloid Interface Sci.,294(2006)53-68]. Preparowane

przez nas węgle niejednokrotnie posiadały właściwości lepsze od obecnie stosowanych materiałów handlowych.

Moje doświadczenie nad preparatyką hybrydowych układów węglowo-mineralnych o wyselekcjonowanych właściwościach fizykochemicznych, w tym elektroprzewodzących, zaowocowało tym, że wspólnie z Prof. Markiem Kosmulskim z Politechniki Lubelskiej oraz z Prof. Mikołajem Szafranem z Politechniki Warszawskiej (i Ich Zespołami) realizowaliśmy grant w latach 2005-2007 finansowany przez MNiSW, pt. „Kondensatory chemiczne oparte na niskotemperaturowych cieczach jonowych". Moja rola polegała na nałożeniu depozytów węglowych w porach sprasowanych wcześniej, twardych tabletek o określonej porowatości, złożonych z SiO_2, TiO_2, ZrO_2 lub Al_2O_3. Tak otrzymane hybrydowe kompozyty mineralno-węglowe miały służyć jako okładki kondensatorów elektrochemicznych. Wymagania stawiane depozytom węglowym odłożonym w porach tych tabletek to przede wszystkim wysoko rozwinięta struktura porowata, a więc duża powierzchnie właściwa oraz mała oporność elektryczna. Cel został osiągnięty gdyż udało mi się spreparować takie kompozyty, w których depozyt węglowy posiadał powierzchnię właściwą ponad 600 m^2/g i dość dobrą przewodność elektryczną. Rezultatem prac w tym grancie oprócz publikacji, w której jestem współautorką [J.Coll.Interface Sci.,309(2007)160-168] powstało wspólne zgłoszenie patentowe „Kompozyt ceramika-węgiel i sposób wytwarzania kompozytu ceramika-węgiel" [P-379519 z dnia 24.04.2006].

Niezwykle istotnym tematem badawczym realizowanym w naszym Zespole były też próby dotyczące otrzymywania syntetycznych węgli aktywnych na bazie polimerów porowatych, w perspektywie użycia wypracowanych żywic jonowymiennych jako prekursorów w procesie syntezy pełnowartościowych adsorbentów węglowych.

Mój udział w tego typu badaniach zaczyna się od roku 2000 [wyniki prezentowane na III Kongresie Technologii Chemicznej "Technologia Chemiczna na Przełomie Wieków", Gliwice, 5-8 września 2000], natomiast bardziej intensywne badania można datować dopiero od 2005 kiedy to została spreparowana seria syntetycznych węgli aktywnych na bazie różnego typu zużytych żywic jonowymiennych [Carbon, 43(2005)1143-1150]. Przeprowadzone badania wykazały, że węgle aktywne otrzymane z wypracowanych żywic jonowymiennych mogą być stosowane do różnych celów, lecz po zastosowaniu dodatkowych operacji, jak np. mycie, dodatkowa aktywacja czy obróbka w niskich temperaturach. Następnie, w roku 2006 wyniki kolejnych badań zostały zaprezentowane na Sympozjum organizowanym przez American Chemical Society ("Fuel Research and Development for the

21st Century, Atlanta, March 26th-30th, 2006) i przedstawione w formie publikacji (Prepr.Pap.-Am.Chem.Soc.Div.Fuel Chem.,51(1)(2006)12-13]. Efektem tych prac, przy moim współudziale, było spreparowanie serii syntetycznych adsorbentów węglowych na bazie zużytych żywic jonowymiennych, jak też badania modelowe przy zastosowaniu surowców czystych. Udało nam się otrzymać węgle sferyczne z takich żywic, które łatwo depolimeryzują (wówczas z wytworzeniem całej gamy substancji toksycznych) lub też tworzą bezkształtną masę. Osiągnęliśmy to dzięki zastosowaniu odpowiednich modyfikacji [Przemysł Chemiczny, 85, 8-9(2006)720-722; J. Thermal Analysis, 86, 1(2006)187-194].

Niezwykle ważnym etapem moich badań wykonywanych w Zespole było skupienie się nad wykorzystaniem odpadów powstających z przemysłu spożywczego i rafineryjnego, głównie ziem bielących po filtrowaniu soków owocowych czy też olejów w przemyśle tłuszczowym, jak również zużytych minerałów z przemysłu petrochemicznego (klinoptylolit, pałygorskit i in.) w charakterze prekursorów do otrzymywania pełnowartościowych adsorbentów węglowo-mineralnych. Z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego takie podejście do badań było bardzo celowe gdyż pozwalało wykorzystać materiały stanowiące zagrożenie dla gleby, powietrza czy wód, a jednocześnie było źródłem tanich surowców. W efekcie przeprowadzonych badań, powstało wiele publikacji w czasopismach naukowych [Przemysł Chemiczny, 79/8(2000)274-277; Coll.Surf. A:,178,1-3(2001)113-128; J.Coll.Interface Sci.,259(2003)1-12; J.Colloid Interface Sci.,284(2005)39-47; Microporous and Mesoporous Materials, 87(2006)207-216] oraz tematów prezentowanych na konferencjach naukowych [27th International Vacuum Microbalance Techniques Conference-IVMTC27, Lublin-Poland, Lipiec 16-18, 1997; X Polish-Ukrainian Symposium on „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications", Lviv, Ukraine, Wrzesień 26-30, 2006; International Symposium "Modern problems of Surface Chemistry and Physics" incorporated First Meeting COMPOSITUM", Maj 18-21, 2010, Kiev, Ukraine). W wyniku prowadzonych prac z odpadowego materiału pylistego udało się otrzymać adsorbenty granulowane, a nawet kuliste, dzięki zastosowaniu aglomeracji sferycznej z suspensji wodnych lub peletyzacji. Również bardzo ważnym czynnikiem w procesie preparatyki tego typu materiałów okazało się zastosowanie tetrachlorometanu jako substancji sieciującej. Otrzymane adsorbenty węglowo-mineralne charakteryzowały się dość dobrze rozwiniętą strukturą porowatą oraz wysoką pojemnością sorpcyjną względem testowych substancji organicznych będących potencjalnymi zanieczyszczeniami wód (chlorofenole, barwniki).

Dość dużo uwagi poświęciliśmy także wykorzystaniu osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków jako tanich surowców do preparatyki wartościowych adsorbentów węglowo-mineralnych. Otrzymane adsorbenty zostały przetestowane z punktu widzenia zastosowań do oczyszczania wód z zanieczyszczeń organicznych a także do usuwania organicznych związków siarki z paliwa dieslowego. Wyniki badań zostały zaprezentowane na konferencjach naukowych (International Symposium "Modern problems of Surface Chemistry and Physics" incorporated "First Meeting COMPOSITUM", Maj 18-21, 2010, Kiev, Ukraine oraz II Forum Inżynierii Ekologicznej "Energia Niekonwencjonalna i zagospodarowanie odpadów", Nałęczów, 21-22 października, 2010), a także jako rozdział w wydaniu zbiorowym [J.Skubiszewska-Zięba, B.Charmas, R.Leboda, R.Typek, Osady ściekowe jako surowiec do produkcji adsorbentów, w „Energia niekonwencjonalna i zagospodarowanie odpadów", Red. Inez Wiatr i Halina Marczak, Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Wydawca Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2010, ISBN 978-83-62025-06-0, str. 197-208].

Dodatkowym nurtem moich zainteresowań są prace prowadzone wspólnie z naukowcami z Akademii Nauk Ukrainy dotyczące badań właściwości fizykochemicznych adsorbentów tlenkowych, w szczególności TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, indywidualnych oraz układów hybrydowych $TiO_2/Al_2O_3/SiO_2$ w aspekcie ich potencjalnych zastosowań w adsorpcji, katalizie czy jako napełniaczy różnych układów zdyspergowanych, jak też w układach biologicznych [J.Colloid Interface Sci., 269(2004)403-424; Appl.Surf.Sci., 229(2004)197-213; Appl.Surf.Sci., 242(2005)1-12; J.Colloid Interface Sci., 289(2005)427-445; Polish Journal of Chemistry, 79(2005)1787-1804; Appl.Surf.Sci, 252(2006)4071-4082; Powder Technol, 164(2006)153-167].

Obecnie jest to bardzo obszerny dział badań prowadzony przez coraz liczniejsze grono naukowców pochodzących z różnych europejskich i światowych ośrodków naukowych, m.in. Wielkiej Brytanii, Grecji, Węgier, Ukrainy, USA. Wspomniane adsorbenty są preparowane przy pomocy różnych metod, m.in. molekularnego nawarstwiania (CVD), wysokotemperaturowej hydrolizy halogenków tych pierwiastków jak też metodą zol-żel. Jednym z problemów zastosowań tego typu materiałów w medycynie jest to, że przed podaniem w formie wilgotnego proszku lub w suspensjach wodnych powinny być one poddane sterylizacji w temperaturze powyżej 400K. Dlatego też w jednej z prac z tej serii (J.Colloid Interface Sci., 269,2(2004)403-424] podjęto próbę przebadania wpływu modyfikacji hydrotermicznej w wysokich temperaturach na charakterystyki strukturalne szerokiej gamy pirogenicznych tlenków indywidualnych i złożonych.

W kilku pracach prezentuje się wyniki badań strukturalnych pirogenicznych krzemionek z zaadsorbowanymi warstwami polimerowymi (PVP, PVA, PEG). Tego typu układy w formie suchych pudrów lub wodnych suspensji są interesujące z punktu widzenia ich zastosowań w medycynie, biotechnologii i biochemii. Wodne suspensje takich pirogenicznych krzemionek posiadają typowo multimodalny rozkład cząstek, są stabilne i nie tracą zdolności adsorpcyjnych przez długi okres przechowywania. Immobilizacja polimerów wpływa na stabilność tych dyspersji, na strukturę ich cząstek wtórnych oraz na właściwości reologiczne preparatów [Coll. Surf. A, 233(2004)63-78; J.Coll.Interface Sci., 279(2004)326-340; Ads.Sci.Technol., 24,2(2006)143-157; Appl.Surface Sci., 253(2006)2801-2811].

W pracach nad preparatyką i modyfikacją właściwości adsorbentów węglowo-mineralnych, dużo uwagi poświęca się badaniom nad otrzymywaniem depozytów węglowych z wykreowaną własną porowatością. Wcześniejsze badania, przy zastosowaniu dichlorometanu jako bardzo efektywnego prekursora węglowego wykazały, że ten depozyt jest nieporowaty i bardzo skutecznie blokuje pory wyjściowej matrycy. Ma to znaczenie w zastosowaniu tych materiałów do celów adsorpcyjnych. Założony cel został osiągnięty poprzez zastosowanie odpowiednich naturalnych prekursorów węglowych, jak np. glukoza, skrobia, celuloza czy też polimerów syntetycznych, takich jak PVP, PVA, PEG [Appl. Surf.Sci., 227(2004)219-243; Appl.Surf.Sci., 240(2005)222-245; Microporous and Mesoporous Materials, 87,2(2005)133-145].

Trudno jest opisać w sposób zwięzły problematykę oraz wyniki wszystkich prac z ostatnich kilku lat, gdyż w tym czasie rozszerzono asortyment materiałów do badań oraz metod ich preparowania, testowania i opisu teoretycznego (modelowanie preparowanych układów), w tym charakterystyk strukturalnych i energetycznych. Dzięki realizowanym projektom międzynarodowym, tj. 2 zakończone projekty NATO (2000-2002; 2003-2005) oraz aktualnie kierowany przeze mnie projekt w ramach 7 Ramowego Programu Unii Europejskiej (Marie Curie, IRSES, 2009-2013) nasz „międzynarodowy" zespół badawczy jest bardzo zróżnicowany pod względem specyfiki badań, a ostatnio znacznie się powiększył o naukowców z Wielkiej Brytanii, Węgier oraz Grecji. Również możliwym było nawiązanie współpracy z pracownikami angielskiej firmy MAST produkującej wysokiej klasy węgle aktywne. Dzięki tej współpracy rozszerzyliśmy nasze zainteresowania o nowe typy materiałów węglowych, w tym grafen, złuszczany grafit, nanorurki węglowe. W efekcie realizacji tych projektów powstało kilkadziesiąt współautorskich publikacji, w tym m.in.

[Angevandte Chemie, Nanostructures, DOI:10.1002/anie.200; RSC Advaces, DOI: 10.1039/c1ra00535a; Chem. Commun., 47 (2011) 9645-9647].

Pośród prac prowadzonych nad otrzymywaniem i modyfikacją właściwości strukturalnych i powierzchniowych materiałów węglowych na uwagę zasługują wyniki badań nad wpływem niskich temperatur na zmiany strukturalne węgli aktywnych z uprzednio zaadsorbowaną wodą oraz w suspensjach wodnych. Okazało się, że takie traktowanie węgli może być dodatkową metodą ich modyfikacji. Zagadnienia te zostały opisane w zasadniczej części autoreferatu.

- **Sumaryczny Impact Factor publikacji naukowych według list Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania (dla starszych publikacji brak danych) - 226.674**

- **Liczba cytowań według bazy Web of Science (na 28.12.2012)**

  z autocytowaniami – 1178

  bez autocytowań - 749

- **Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy WoS – 20**

- **Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach**

1996–1999 **Kompleksowe badania właściwości powierzchniowych adsorbentów węglowo-mineralnych i węglowych pod kątem wykorzystania ich w praktyce adsorpcyjnej.** Grant KBN Nr. 3T09A 03611 - **Wykonawca**

2000-2002 **Projektowanie, badanie i testowanie adsorbentów węglowo-mineralnych niemodyfikowanych i modyfikowanych**. Realizowany wspólnie z Instytutem Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy. Grant NATO, N^{o}: EST.CLG.976890 **- Wykonawca**

2003-2005 **Adsorbenty węglowe i hybrydowe (mieszane) do wychwytu substancji toksycznych, narkotycznych i wybuchowych**. Realizowany wspólnie z Instytutem Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy. Grant NATO, N^{o}: EST.CLG. 979895 – **Wykonawca**

2003-2007 **Preparatyka nowych adsorbentów oraz badania ich właściwości fizykochemicznych pod kątem optymalizacji procesów adsorpcji i analizy substancji niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzkiego.** Subsydium profesorskie FNP prof. dr hab. Romana Lebody – **Wykonawca**

2005-2007 **Kondensatory chemiczne oparte na niskotemperaturowych cieczach jonowych**. Projekt realizowany wspólnie z Politechniką Lubelską i Politechniką Warszawską. Grant MNiSzW, Nr 1234/TO8/2005/29 – **Wykonawca**

2009-2013 **Nanokompozyty hybrydowe i ich zastosowania** – Grant 7 Ramowego Programu Unii Europejskiej Akcji Marii Curie (PEOPLE), Międzynarodowa Wymiana Personelu Naukowego (IRSES), Akronim: COMPOSITUM, Nr 230790. Projekt realizowany wspólnie z zespołami badawczymi z Anglii, Grecji, Węgier i Ukrainy – **Koordynator projektu**

Dotychczasowe rezultaty projektu:
– zorganizowanie trzech konferencji COMPOSITUM: Kijów - maj, 2010; Kielce - sierpień 2010; Zamość - czerwiec 2011.
- opublikowanie wspólnie około 60 publikacji oraz 120 wystąpień na konferencjach naukowych (w tym 26 wystąpień ustnych). Na wrzesień 2012 zaplanowana jest 4 Konferencja COMPOSITUM

30.09.2011 – **Zużyte żywice jonowymienne jako tanie surowce w otrzymywaniu adsorbentów węglowych o specyficznych właściwościach powierzchniowych** – wniosek **zgłoszony** do Narodowego Centrum Nauki o finansowanie projektu badawczego realizowanego przez „doświadczonego naukowca" mającego na celu realizacje pionierskich badań naukowych, w tym interdyscyplinarnych, ważnych dla rozwoju nauki, wykraczających poza dotychczasowy stan wiedzy i których efektem mogą być odkrycia naukowe – **Kierownik projektu, rozstrzygnięcie konkursu 31.01.2012**

- **Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność odpowiednio naukową albo artystyczną**

- Nagroda Indywidualna J.M. Rektora UMCS za osiągnięcia naukowe – **2005**
- Srebrny Krzyż Zasługi przyznany przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej – **2007**
- Honorowa Odznaka za Wkład do Wynalazczości przyznana przez Prezesa Rady Ministrów Rzeczypospolitej Polskiej – **2008**
- Nagroda indywidualna Rektora UMCS za wyróżniające się prace organizacyjne na rzecz rozwoju Uniwersytetu w tym wyjątkowy wkład w pozyskiwanie funduszy z UE –**2010**
- Nagroda Indywidualna II° Rektora UMCS za wyróżniającą się pracę w minionym roku akademickim - **2011**

- **Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych**

1. **J.Skubiszewska-Zięba**, B.Charmas, R.Leboda, P.Staszczuk, P.Kowalczyk, P.Oleszczuk Effect of Hydrothermal Modification on Thermal Properties of Carbosils. VI Ukrainian-Polish Symposium „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and *Their Technological Applications*", September 9-13, 2001, Odessa, Ukraina - **wykład**
2. V.M.Gun'ko, V.V.Turov, R.Leboda, **J.Skubiszewska-Zięba**, M.D.Tsapko, Influence of organics on structure of water adsorbed on activated carbons. 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA8), May 23-28, 2004, Sedona, Arizona, USA - **wykład**
3. **J. Skubiszewska-Zięba**, B. Charmas, R. Leboda, V.M. Gun'ko, G. Bińczak, Studies of preparation of granular carbon-mineral adsorbents based on spent bleaching earths from food industry. International Symposium "Modern problems of Surface Chemistry and Physics" incorporated "First Meeting COMPOSITUM", May 18-21, Kijów, Ukraina - **wykład**
4. **J. Skubiszewska-Zięba**
   Mechanochemistry as a friendly method of adsorbents preparation and modification.
   XII Polish-Ukrainian Symposium on „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications" simultaneously with 2nd COMPOSITUM Conference, August 24-28, Kielce-Ameliówka - **wykład plenarny**
5. **J. Skubiszewska-Zięba**, S. Khalameida, Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods, 33rd International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques and 3rd COMPOSITUM Conference, Hybrid Nanocomposites and Their Applications, June 26 - 30, 2011, Zamość – **wykład plenarny**

30.12.2011 Skubiszewska - Zięba Jadwiga