# Dr Barbara Charmas

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii Zakład Metod Chromatograficznych Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3 20-031 Lublin

# Zastosowanie metod termicznych i kalorymetrycznych do badania wybranych układów porowatych

Załącznik 2a. Autoreferat w języku polskim

Osiągnięciem naukowym zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl 20 artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Lublin, 2015

# AUTOREFERAT<sup>1</sup>

# 1. Imię i nazwisko: Barbara Charmas

 <u>Posiadane dyplomy, stopnie naukowe</u> – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

27.06.1989	Stopień naukowy Magister Chemii			
	Tytuł pracy magisterskiej: Sposoby podwyższania selektywności			
	oznaczeń w metodzie woltamperometrii inwersyjnej			
	Promotor: prof. dr hab. Jerzy Matysik			
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie			

10.05.1999 Stopień naukowy Doktor nauk chemicznych
 Tytuł rozprawy doktorskiej: Studia nad strukturą i właściwościami
 energetycznymi powierzchni karbosili
 Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. Roman Leboda
 Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

# 1.11.1990 - 30.09.1999 Asystem

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania Wydział Chemii

# 01.10.1999 do chwili obecnej Adiunkt

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii Zakład Metod Chromatograficznych (ten sam Zakład po zmianie nazwy)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Autoreferat został przygotowany zgodnie ze wzorem zamieszczonym na stronie internetowej Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów

- 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).
- 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

# Zastosowanie metod termicznych i kalorymetrycznych do badania wybranych układów porowatych

#### 4.2. Wykaz publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną:

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego oznaczyłam symbolami od H1 do H20. Prace te uszeregowałam biorąc pod uwagę mój procentowy udział w realizacji prowadzonych badań. W autoreferacie, dla większej przejrzystości opisywanych wyników badań pięć publikacji wyodrębniłam jako prace pomocnicze. Dotyczy to następujących publikacji: P-H2, P-H12, P-H13, P-H15 i P-H18.

Pewna część tych publikacji jest wieloautorska. Jest to wynikiem intensywnej współpracy międzynarodowej, w ramach której realizowano wiele tematów badawczych. Z tego powodu niektóre wyniki były rezultatem pracy całego Zespołu międzynarodowego. Sytuację tę wyjaśniłam w części dotyczącej ogólnego opisu mojej działalności naukowej.

#### H1. B. Charmas

TG and DSC studies of bone tissue. Effects of osteoporosis.Thermochim. Acta, 573(2013)73-81IF=2,10525pkt

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi **100%**.

#### P-H2. B. Charmas

*Badania kalorymetryczne właściwości karbosili modyfikowanych hydrotermicznie.* w: "Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości" Ed. Z. Hubicki, str. 628-639, Lublin 2013, ISBN 978-83-937272-0-9

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%. 4 pkt

#### H3. B. Charmas

Adsorption and calorimetric studies of properties of hydrothermally modified carbosils.J. Therm. Anal. Calorim., 115(2014)1395–1405IF=2,24225pkt

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.

#### H4. B. Charmas

Wpływ warunków modyfikacji hydrotermicznej na właściwości strukturalne żeli krzemionkowych.

w: "Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", Ed. Z. Hubicki, str. 571-582, Lublin 2014, ISBN 978-83-939465-1-8

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%. 4 pkt

# H5. B. Charmas

Structural and thermal characteristics of Ni doped carbosils prepared by mechanochemistry.

J. Therm. Anal. Calorim. 120(2015)1347–1354	<i>IF=2,242</i>	25pkt
---	-----------------	-------

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi **100%.** 

#### H6. B. Charmas

Characterization of porosity and thermal properties of Ni-doped carbosils obtained by starch gelation

Adsorpt. Sci. Technol. 33/6–8(2015)539-544 IF=0,669 20pkt

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi **100%**.

#### H7. B. Charmas

*Właściwości strukturalne i termiczne syntetycznych węgli aktywnych modyfikowanych kwasem azotowym (V).* 

w: "Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", Ed. Z. Hubicki, str. 769-779, Lublin 2015, ISBN 978-83-939465-7-0

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%. 4 pkt

H8. J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii *Complex investigations of structural and thermal properties of silica-titania adsorbents.* J. Therm. Anal. Calorim. 108(2012)1085-1092 IF=1,982 25pkt

Zaplanowałam i wykonałam część dotyczącą badań DSC, opracowałam wyniki, wykonałam rysunki, zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **65%**.

H9. J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, V.M. Gun'ko

Carbon-mineral adsorbents with a diatomaceous earth/perlite matrix modified by carbon deposits.

Microporous Mesoporous Mater., 156(2012)209-216 *IF=3,365 35pkt* 

Brałam udział w preparatyce adsorbentów oraz analizie i opracowaniu wyników TG. Wykonałam część rysunków i współredagowałam pracę. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **65%**. H10. R. Leboda, V.V. Turov, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, V.M. Gun'ko Surface properties of mesoporous carbon-silica gel adsorbents. J. Colloid Interface Sci., 233(2000)112-125 IF=1,494 20pkt

Spreparowałam serię adsorbentów oraz przeprowadziłam badania adsorpcji p-nitrofenolu, opracowałam wyniki, brałam udział w dyskusji wyników i redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **35%**.

H11. J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, B. Charmas, W. Grzegorczyk, R. Szmigielski On the preparation of synthetic carbon adsorbents using the sulfonated ion exchange resin Duolite C-20.
J. Therm. Anal. Calorim., 86(2006)187-194
IF=1,438
20pkt

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu badań przy wykorzystaniu analizy termicznej, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **50%**.

P-H12. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, S.V. Pakhovchishin, V.I. Zarko, L.V. Petrus, O.V. Stebelska, M.D. Tsapko Influence of partial hydrophobization of fumed silica by hexamethyldisilazane on interaction with water.

Langmuir, 19(2003)10816-10828

*IF=3,098* 24*pkt* 

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań derywatograficznych. Opracowałam wyniki i brałam udział w redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **15%**.

**P-H13.** J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, V. M. Gun'ko, W. Grzegorczyk, **B. Charmas** Synthetic active carbons from waste ion-exchange resins.

American Chemical Society Symposium "Fuel Research and Development for the 21<sup>st</sup> Century, Atlanta, March 26<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, 2006, Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 51(2006)12-13

Mój wkład w powstawanie pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonałam badania przy wykorzystaniu analizy termicznej, opracowałam wyniki i zredagowałam pracę. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **45%**.

H14. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, T.V. Krupska, M.D. Tsapko, J. Skubiszewska-Zięba,B. Charmas, R. Leboda

Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behaviour of water bound to lactic acid bacteria.

RSC Adv., 5(2015)7734-7739

*IF=3,84\** 35*pkt* 

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na udziale w badaniach DSC oraz opracowywaniu wyników i ich dyskusji. Mój wkład w realizację pracy oceniam na **15%**.

P-H15. V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk,B. Charmas, S.V. Mikhalovskiy

Comparative analysis of porous structure and adsorption properties of activated carbons.

Chimia, Fizika i Tiechnologia Powierchni, 3(2012)123-132

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na udziale w badaniach derywatograficznych, DSC oraz opracowywaniu wyników i ich dyskusji. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 25%.

H16. V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrov, O.I. Oranska, I.V. Urubkov; R. Leboda, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba Synthesis and characterization of resorcinol-formaldehyde resin chars doped by zinc

oxide. IF=2,771

Appl. Surf. Sci., 303(2014)263-271

35pkt

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań derywatograficznych. Opracowałam wyniki i brałam udział w redagowaniu pracy. Mój wkład w realizacje pracy oceniam na 25%.

H17. V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrov, O.I. Oranska, M.V. Galaburda, E.V. Polshin, I.V. Urubkov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas

Effect of nanosilica on characteristics of carbonizates of phenol-formaldehyde resin –  $Fe(acac)_3$ .

Appl. Surf. Sci., 264(2013)707-712

IF=2.538 30pkt

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań derywatograficznych. Opracowałam wyniki i brałam udział w redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 15%.

P-H18. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.I. Zarko, O.V. Goncharuk, Y.M. Nychiporuk, O.P. Kozynchenko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, B.Charmas, D.Yu. Balakin, Y.G. Ptushinskii

Interfacial behavior of polar, weakly polar and nonpolar compounds bound to activated carbons.

J. Colloid Interface Sci., 404(2013)140–149 IF=3,552 30pkt

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań DSC oraz opracowaniu otrzymanych wyników. Brałam również udział w redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 15%.

H19. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, T.V. Krupska, A.G. Golovan, M.D. Tsapko, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas Water state vs. temperature in differently hydrated kefir grains. IF=3,84\*\* wysłana: RSC Advances 35pkt\*\*

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał uczestnictwie w części eksperymentów DSC i TG oraz opracowaniu otrzymanych wyników. Brałam również udział w dyskusji i redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 20%.

H20. V.M. Gun'ko, L. Nosach, E. Voronin, E. Pakhlov, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zieba Nano-particulate structures with glucose derived char and compacted fumed silica. wysłana: Nano-Structures & Nano-Objects

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań derywatograficznych. Opracowałam wyniki i brałam udział w redagowaniu pracy. Mój wkład w realizacje pracy oceniam na 20%.

<sup>\*</sup> Ostatni dostepny impact factor

<sup>\*\*</sup> Ze względu na to, iż praca nie została jeszcze zaakceptowana, nie uwzględniłam jej w obliczaniu sumarycznego IF

Sumaryczny impact factor jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących	
w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports wynosi:	31,336
IF bez prac pomocniczych :	24,686
Liczba cytowań (bez autocytowań) publikacji według bazy Web of Science:	520 (445)
Indeks Hirscha	13
Sumaryczna liczba punktów MNiWS:	361
bez prac pomocniczych	n: <b>303</b>

#### 5. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

# Wprowadzenie

Spośród otaczających nas materiałów niemal wszystkie są porowate. Według IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) materialy porowate to ciala stale posiadające jamy, pory, kanały lub szczeliny, których szerokość jest mniejsza niż głębokość [1]. Do tej grupy należą m.in. zeolity, wegle (warstwy grafenu, wegle aktywne, sadze, nanorurki weglowe, fulereny), tlenki (m.in. krzemionka, tlenek tytanu, tlenek glinu), naturalne lub syntetyczne materiały polimerowe a także różnego typu dwu- lub trójfazowe materiały hybrydowe, składające się z różnych tlenków i fazy węglowej. Zainteresowanie takimi materiałami wynika z szerokich możliwości ich zastosowań, a ich wyjatkowe cechy związane są z właściwościami powierzchni a także rozwiniętą strukturą porowatą. Na powierzchni materiałów porowatych nieustannie zachodzą procesy, których przebieg związany jest ze zjawiskami zachodzącymi na granicy faz. Zjawiska te obejmują dyfuzję adsorbatu i cząsteczek rozpuszczalnika w kierunku powierzchni, adsorpcję, solwatację i rozpuszczanie ciał stałych, topnienie i krystalizację oraz wiele innych procesów. Dostępne fizykochemiczne metody badawcze są źródłem bardzo użytecznych i uzupełniających się wzajemnie informacji dotyczących złożonych zjawisk międzyfazowych. Do metod tych należa, m.in. różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), analiza termiczna (TG), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), UV-VIS, statyczne i dynamiczne metody adsorpcyjne, dyfrakcja rentgenowska (XRD) oraz wiele innych.

Jedno z najbardziej istotnych zagadnień, którymi zajmowałam się podczas realizacji prezentowanych badań, dotyczy procesów zachodzących w ograniczonej przestrzeni porów badanych materiałów (tzw. efekt ograniczonej przestrzeni). W takim obszarze niektóre z właściwości tych materiałów stają się dość nietypowe, co ma zasadnicze znaczenie dla zachowań adsorbatów na granicy faz. Wiedza o przebiegu zjawisk zachodzących w ograniczonej przestrzeni umożliwia również wnikliwą analizę procesów zachodzących w układach biologicznych. Siły powierzchniowe i skutki ograniczenia przestrzeni są najbardziej istotne na poziomie nanoskali, zwłaszcza dla silnie ustrukturyzowanych nanomateriałów lub adsorbatów o silnej konkurencyjności w stosunku do miejsc aktywnych znajdujących się na powierzchni porów [2]. W związku z coraz powszechniejszym

stosowaniem nanomateriałów, z pewnością należy spodziewać się pewnych konsekwencji na poziomie "nanoskali", które mogą ujawniać się w różnych obszarach środowiska i ochrony zdrowia ludzkiego [3]. Ewentualne zagrożenia wynikające z istnienia metali, tlenków, węgla lub innych materiałów w postaci nanocząstek nie zostały jeszcze w pełni zbadane. Należy zauważyć, że w takich układach zjawiska międzyfazowe odgrywają niezwykle ważną rolę ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię tego typu materiałów.

Efekt ograniczenia przestrzennego jest ściśle związany z porowatością materiału, która określa ilość i wielkość pustych wewnętrznych przestrzeni. Pośród ogromnego zróżnicowania otaczających nas materiałów porowatość może wynikać, np. z obecności *wolnych przestrzeni pomiędzy pojedynczymi globulami amfoterycznych krzemionek*. Niekiedy globule krzemionki łączą się w skupiska zwane *agregatami* lub w jeszcze większe *aglomeraty*. Wówczas, oprócz wolnych przestrzeni pomiędzy agregatami i aglomeratami, wewnątrz takich skupisk kreowana jest dodatkowa porowatość. W przypadku żeli krzemionkowych są to głównie *pory cylindryczne*. Kształt tworzonych przestrzeni i kanałów zależy od warunków syntezy i modyfikacji danego adsorbentu. W węglach porowatość związana jest głównie z *wielkością i wzajemnym ulożeniem krystalitów grafitowych* tworzących strukturę turbostratyczną. W takich materiałach stosunkowo łatwo jest wykreować, np. *mikropory w kształcie szczelinowym*. Jednakże, jeśli materiałem wyjściowym jest porowaty polimer syntetyczny, kształt powstających porów będzie związany ze strukturą materiału wyjściowego, a powstające pory będą miały raczej *kształt cylindryczny*. Analizując natomiast materiały hybrydowe, należy uwzględniać właściwości wszystkich faz składowych.

Zajmując się materiałami porowatymi i zjawiskami, które zachodzą na powierzchni i w porach takich materiałów nie można zapominać o innych układach, które również charakteryzują się pewną porowatością oraz różnorodnością obszarów międzyfazowych. Należą do nich makrocząsteczki biologiczne (białka, DNA, lipidy, itd.), komórki (komórki drożdży, czerwone ciałka krwi, komórki szpiku kostnego), nasiona, naturalne włókna (len, bawełna), tkanki (kości, mięśnie) oraz inne bioobiekty.

Wewnątrz wolnej przestrzeni, ze względu na możliwość tworzenia klasterów przez zaadsorbowane substancje i silną zależność ich właściwości od lokalizacji oraz charakterystyk ciał stałych, adsorbaty tracą swoją homogeniczność. Ich niejednorodność strukturalna jest szczególnie istotna dla cieczy silnie zasocjowanych, np. dla wody. Wszechobecna woda jest najpowszechniejszym adsorbatem - zarówno ta objętościowa jak i obecna na granicy faz. Wiadomo, że ze względu na swoją strukturę posiada ona niezwykłe właściwości, jednak zamknięta w ograniczonej przestrzeni, zmienia swoje właściwości. Ma to istotne znaczenie ze

względu na udział wody praktycznie we wszystkich działaniach technologicznych i procesach życiowych. Z tego względu moje zainteresowania badawcze skupiły się, między innymi, na analizie zachowań różnych adsorbatów w obszarach ograniczonych przestrzeni wybranych adsorbentów i obiektów biologicznych. Taka analiza możliwa była dzięki zastosowaniu metod analizy termicznej: *Termograwimetrii (TG)* oraz *Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej (DSC)*. Zakres prowadzonych przeze mnie badań obejmował obszar niskich (*DSC* od -170 do 250°C) oraz wysokich (*TG* od 20 do 1200°C) temperatur.

*Różnicowa Kalorymetria Skaningowa* (DSC) dostarcza szczegółowych informacji strukturalnych dotyczących ciał stałych oraz zjawisk zachodzących na granicy faz. Metoda ta stosowana w obszarze niskich temperatur może być wykorzystywana do analizy miękkich jak również twardych materiałów w swoim stanie naturalnym, bez procedury wstępnego suszenia i odgazowania, wymaganych przy użyciu innych metod. Ma to znaczenie przy badaniu materiałów silnie uwodnionych, zwłaszcza takich jak biomateriały hydrożelowe i kriożele, oraz obiektów biologicznych, które wskutek suszenia mogą całkowicie zmieniać swoje właściwości. W badaniach możliwe było zastosowanie *różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC* jako *metody termoporometrycznej*, której założenia oparte są na analizie zmian temperatur zamarzania/topnienia różnych cieczy wewnątrz materiałów porowatych, co jest ściśle związane z rozmiarem ich porów.

Równie istotne informacje na temat struktury badanych materiałów uzyskano prowadząc analizy w zakresie wysokich temperatur. W trakcie realizacji prowadzonych badań metodę termograwimetryczną (TG) wykorzystałam do charakterystyki różnych materiałów organicznych i nieorganicznych. Efekty obserwowane przy wykorzystaniu TG związane są z procesami zachodzącymi w strukturze badanego materiału, a także na jego powierzchni i wewnątrz porów. Wśród analizowanych przemian badano, m. in. proces ewakuacji fizycznie związanej wody. Przy liniowej zmianie temperatury pośrednio uzyskiwane są informacje o hydrofilowo-hydrofobowych właściwościach powierzchni, a także o zachodzących procesach adsorpcji, odwodornienia materii węglowej i następującej po tym kondensacji warstw grafenowych, zakończonej niekiedy spaleniem materii węglowej. Jak wspomniałam wcześniej, właściwości powierzchniowe i sorpcyjne materiałów zależą w znacznym stopniu od ich uwodnienia. Wiele badań wskazuje, że woda znajdująca się w porach zmienia swoje właściwości fizykochemiczne ze względu na oddziaływania z powierzchnia ciała stałego [4]. Możliwości badania takich zjawisk, poza wspomnianą już metodą niskotemperaturowej termoporometrii DSC, dostarcza również analiza termograwimetryczna prowadzona w zakresie wysokich temperatur w warunkach quasi-izotermicznych [5-7].

9

Celem badań opisanych w prezentowanej rozprawie habilitacyjnej było wykazanie użyteczności i uniwersalności metod analizy termicznej (TG/DTG/DTA) i kalorymetrycznej (DSC) do badań różnych procesów i przemian fazowych zachodzących w wybranych układach porowatych o dużym zróżnicowaniu, w tym także biologicznych. Takie badania dostarczają istotnych informacji o zachowaniu się różnego typu adsorbatów wewnątrz porów badanych materiałów, w obszarze ograniczonej przestrzeni, na różnych granicach faz. Jest to niezwykle ważne dla wody, która jako substancja wszechobecna bierze udział praktycznie we wszystkich procesach technologicznych i życiowych. Jako przedstawiciele adsorbatów organicznych o zróżnicowanej polarności wykorzystano n-dekan i 1-dekanol.

Uzyskane wyniki pozwoliły na oszacowanie takich parametrów badanych materiałów jak np.: struktura porowata, chemia powierzchni, rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących na granicach faz ciało stałe/ciecz i ciecz/gaz.

Kolejny istotny cel prezentowanych badań to wykazanie możliwości zastosowania analizy termicznej do ustalenia i optymalizacji warunków prowadzenia procesów karbonizacji. Procesy takie prowadzone są w kierunku otrzymywania adsorbentów węglowych o pożądanych właściwościach strukturalnych i fizykochemicznych.

#### Analiza termiczna i kalorymetryczna materiałów krzemionkowych

Krzemionka to jeden z najbardziej popularnych materiałów tlenkowych, występujący postaci porowatych cząstek (żele krzemionkowe, uporządkowane krzemionki W mezoporowate) lub też silnie rozproszonych, nieporowatych nanokrzemionek (aerosile) o luźnym upakowaniu cząstek pierwotnych, skupionych w agregatach i aglomeratach SiO<sub>2</sub>. Chemiczna struktura powierzchni materiałów krzemionkowych jest determinowana głównie przez powierzchniowe grupy siloksanowe ≡Si-O-Si≡ oraz terminalne pojedyncze ≡SiOH i bliźniacze =Si(OH)<sub>2</sub> silanole [8,9], które z punktu widzenia procesów chemicznych i adsorpcyjnych wykazują bardzo różną aktywność. Szeroka gama zastosowań materiałów krzemionkowych wynika z ich dużej wytrzymałości mechanicznej i termicznej, rozwiniętej powierzchni właściwej oraz dobrze zdefiniowanych parametrów strukturalnych i chemii powierzchni [8,10]. Jednocześnie, ciągle istnieje konieczność preparowania na bazie krzemionek nowych materiałów o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych. Jedną z najczęściej stosowanych i najbardziej skutecznych metod regulowania parametrów teksturalnych i strukturalnych powierzchni krzemionek oraz innych adsorbentów

i katalizatorów jest modyfikacja hydrotermiczna (HTT) [11-17]. Istotą modyfikacji hydrotermicznej jest poddawanie badanego materiału działaniu wody (w formie ciekłej lub w postaci pary wodnej) w temperaturze powyżej 100°C, pod ciśnieniem wyższym niż atmosferyczne. Żele krzemionkowe są szczególnie podatne na działanie pary wodnej w takim układzie [12-14]. W tych warunkach woda zmienia swoje właściwości fizykochemiczne, powodując zwiększanie zdolności rozpuszczania mniejszych globul krzemionki i depolimeryzację do postaci kwasu ortokrzemowego, po czym następuje jego rekondensacja (ponowna kondensacja) na cząstkach większych (transport masy krzemionki). W przypadku SiO<sub>2</sub> procesy te zachodzą zgodnie z reakcją:

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

Wyniki procesu HTT zależą od struktury wyjściowego adsorbentu oraz warunków prowadzenia procesu, takich jak rodzaj fazy (gazowa lub ciekła), temperatura, czas czy też pH użytego medium [6-17]. W wyniku modyfikacji zmianie ulegają zarówno powierzchnia właściwa, rozmiar i struktura porów, jak też charakter chemiczny powierzchni. Wnikliwa analiza skutków modyfikacji hydrotermicznej umożliwia przewidywanie zmian właściwości adsorbentów i katalizatorów, które zachodzą podczas procesów technologicznych prowadzonych w wysokich temperaturach, często w obecności wody. Ponadto krzemionka, zawierająca na swojej powierzchni związaną, zaadsorbowaną wodę stanowi ciekawe połączenie, którego właściwości odgrywają istotną rolę w przyrodzie i życiu człowieka.

Zmiany struktury porowatej i właściwości powierzchniowych żelu krzemionkowego pod wpływem HTT (rozpuszczające właściwości H<sub>2</sub>O) powodują zmiany w dostępie i charakterze oddziaływań cząsteczek wody lub innych mediów z powierzchnią modyfikowanych krzemionek. Do badania tego typu oddziaływań bardzo pomocne okazały się różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz termograwimetria (TG). W pracy [**H4**] opisałam wykorzystanie wspomnianych metod do badań nad wpływem sposobu obróbki hydrotermicznej na właściwości strukturalne i termiczne modyfikowanych żeli krzemionkowych. Jako materiał wyjściowy wykorzystany został mezoporowaty żel krzemionkowy Si-60 o średnicy ziaren d = 0,3-0,5 mm ( $S_{BET} = 464,5$  m<sup>2</sup>/g,  $V_p = 0,85$  cm<sup>3</sup>/g,  $R_{sr} = 3,6$  nm). Modyfikacja hydrotermiczna prowadzona była pod warstwą wody ciekłej lub w atmosferze nasyconej pary wodnej, w klasycznym stalowym autoklawie lub w reaktorze mikrofalowym (NaNo 2000, Plazmatronika, Polska). Szczegółowe parametry procesów modyfikacji HTT przedstawiono w pracy [17].

W omawianych badaniach [H4] różnicową kalorymetrię skaningową zastosowałam jako metodę termoporometryczną. Wykorzystanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do badania zachowania cząsteczek wody lub innych mediów wewnatrz ograniczonej przestrzeni porów badanych materiałów dostarcza istotnych informacji na temat ich struktury porowatej [2,18-24]. Założenia metody oparte są na obserwacjach zmian temperatur zamarzania/topnienia różnych cieczy w ograniczonej przestrzeni porów w stosunku do tych temperatur dla cieczy objętościowych, badanych poza układem porowatym [23]. Obserwowane zmiany są ściśle związane z rozmiarem porów. Metodę tę po raz pierwszy wprowadził Brun i współpracownicy [24], ustalając termodynamiczne podstawy kalorymetrycznego oznaczania struktury porowatej materiałów na podstawie efektów cieplnych związanych z zamarzaniem/topnieniem cieczy w ich porach. *Termoporometria* przy wykorzystaniu DSC zakłada, że  $T_{max}$  odpowiada temperaturze, w której przemiana fazowa zachodzi w porach o promieniu średnim  $R_{sr}$ , natomiast w temperaturze początku piku  $T_{onset}$ przemiany fazowe zachodzą w porach o promieniu minimalnym  $R_{min}$ . Dane DSC uzyskane w wyniku topnienia lodu zawartego w porach wykorzystano także do określenia rozmiarów klasterów wody związanej wewnątrz porów badanych materiałów. W badaniach wykorzystuje się fakt, że woda zawarta w porach materiałów porowatych pod wpływem niskich temperatur może występować w dwóch postaciach:

- *a* jako woda zamarzająca w porach i tworząca w wyniku tego procesu kryształki lodu, niezwiązana lub słabo związana z powierzchnią porów oraz
- *b* woda niezamarzająca czyli ta, która nie może ulec przemianie fazowej podczas procesów zamarzania lub topienia, silnie związana z powierzchnią porów.

Stąd wynikają różnice w obserwowanych efektach termicznych ( $T_{max}$ ,  $T_{onset}$ ) i cieplnych ( $\Delta H$ ) podczas zamarzania wody ciekłej i topnienia kryształów lodu wewnątrz porów.

Matematycznie proces ten opisuje równanie Gibbsa-Thomsona (GT), uwzględniające zależność obniżenia temperatury topnienia lodu wewnątrz porów cylindrycznych od wielkości ich promienia  $R_p$  [20]:

$$R_{\rm p} = 0.68 - \left[ k_{\rm GT} / (T_{\rm m} - T_{\rm m0}) \right] \tag{1}$$

gdzie  $T_m$  i  $T_{m0}$  oznaczają odpowiednio temperaturę topnienia lodu zawartego w porach oraz poza nimi,  $k_{GT}$  – stała Gibbsa-Thomsona. Wielkość efektu cieplnego związanego z przemianą fazową jest odzwierciedleniem objętości porów o danym promieniu  $R_p$ . Zatem krzywa rozkładu objętości porów (PSD) dV/dR może być wyznaczona z termogramu DSC topnienia lodu [2]:

$$dV/dR = [dq/dt (T_m - T_{m0})^2] / [k_{GT} \rho \beta m \Delta H(T)]$$
(2)

gdzie dq/dt,  $\rho$ ,  $\beta$ , m i  $\Delta H(T)$  oznaczają odpowiednio przepływ ciepła, gęstość wody, szybkość zmian temperatury, masę wody oraz entalpię topnienia lodu w danej temperaturze. Dla wody wartość  $\Delta H$  w zależności od temperatury może być obliczona z zależności [25]:

$$\Delta H(T) = 332 + 11,39(T_m - T_m 0) + 0,155(T_m - T_m 0)^2$$
(3)

natomiast zależność gęstości wody od temperatury opisuje równanie [20,22]:

$$\rho(T) = 0.917(1.032 - 1.17 \times 10^{-4} T) \tag{4}$$

Opisane w pracy [H4] nasycone wodą hydrotermicznie modyfikowane żele krzemionkowe zostały poddane działaniu niskich temperatur (do -40°C), a następnie ogrzewane do temperatury 20°C. Silne oddziaływania cząsteczek wody z hydrofilową powierzchnią krzemionki wyjściowej, a także obecność wąskich mezoporów ( $R_{sr} \approx 3,6$  nm) spowodowały znaczne obniżenie temperatury topnienia lodu zawartego w ich wnętrzu względem tej temperatury dla lodu objętościowego (0°C). Dla wyjściowego żelu krzemionkowego Si-60 przemiana związana z topnieniem lodu ( $T_{onset}$ ) rozpoczęła się w temperaturze -17°C, natomiast maksimum ( $T_{max}$ ) zostało osiągnięte w temperaturze -10°C. W przypadku próbek modyfikowanych hydrotermicznie kształty uzyskanych termogramów były bardziej złożone, co świadczyło o odmiennym przebiegu procesu topnienia lodu w obrębie badanych próbek, zaś temperatury dyskutowanych przemian były przesunięte w kierunku wyższych wartości w stosunku do temperatur rejestrowanych dla wyjściowego Si-60. Było to spowodowane zwiększeniem rozmiarów porów tej krzemionki wskutek jej obróbki hydrotermicznej.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badane materiały charakteryzują się szerokim rozkładem porów według ich promienia. Analiza termoporometryczna DSC wykazała, że wskutek modyfikacji hydrotermicznej w reaktorze mikrofalowym otrzymano materiały o homogenicznej strukturze zawierające pory o promieniu  $R_{\rm sr}$  ok. 1,5 oraz 30 nm. W tym przypadku wykazano korzystny wpływ zastosowanej energii mikrofalowej do modyfikacji adsorbentów. Promieniowanie mikrofalowe powoduje powstawanie ciepła wewnątrz modyfikowanej próbki (grzanie in situ), co zapewnia brak gradientu temperatury, a w konsekwencji równomierne jej ogrzewanie w całej objętości. Natomiast podczas modyfikacji w autoklawie klasycznym wytworzyły się pory o bardziej zróżnicowanej strukturze i rozmiarach. W takim układzie próbka ogrzewana była od zewnątrz co nie zapewniało równomiernego nagrzewania cząstek w całej objętości i w rezultacie powodowało występowanie gradientu temperatury w ziarnach krzemionki. Jednakże po zastosowaniu obydwu typów modyfikacji zaobserwowano tendencję do zwiększania rozmiarów porów  $R_{\rm sr}$  ze wzrostem czasu trwania procesu HTT [**H4**]. Wyniki badań struktury porowatej

testowanych adsorbentów uzyskane metodą DSC potwierdziły dane otrzymane na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu.

W celu zmiany właściwości powierzchniowych krzemionki powszechnie stosuje się chemiczną modyfikację jej powierzchni za pomocą alkilosilanów lub innych związków krzemoorganicznych, w tym zawierających różne grupy funkcyjne [26-28]. Jest to istotne z punktu widzenia rodzaju możliwości kreowania różnorodnych oddziaływań pomiędzy powierzchnią i adsorbatami o zróżnicowanej polarności w celu uzyskania ich selektywnej adsorpcji czy też rozdziału mieszanin substancji w chromatografii [26,28]. Jednak dane spektroskopii IR i NMR wskazują [29,30], że takie materiały nadal zawierają znaczne ilości zaadsorbowanej wody, ponieważ ze względów sterycznych nie wszystkie grupy hydroksylowe ulegają silanizacji jednocześnie. W pracach [29,30] wykazano, że woda zaadsorbowana z powietrza na powierzchni mezoporowatych szkieł modyfikowanych heksametylodisilazanem (HMDS) występuje w porach w postaci małych klasterów o średniej liczbie cząsteczek około 2. W innych układach mogą powstawać nie tylko dimery lecz także większe struktury. Te klastery połączone są ze szczątkowymi grupami silanolowymi obecnymi pomiędzy grupami trimetylosililowymi (TMS). Silanizacja powierzchni krzemionki różnymi związkami krzemoorganicznymi powoduje zmiany właściwości modyfikowanej powierzchni jako całości, zależnie od ilości przyłączonych grup funkcyjnych [26-28,31-33]. W pracy [P-H12] podjęto próbę wykorzystania analizy termicznej do charakterystyki częściowo hydrofobowej pirogenicznej krzemionki, aerosilu A-380 o kontrolowanej zawartości grup TMS (od 0,09 do 0,79 mmol/g). Przedmiotem badań były silanizowane krzemionki w różnym stopniu nasycone parą wodną ( $p/p_0 = 0.8$ ; przez 24, 48 i 72 godz.). Celem badań było ustalenie zależności pomiędzy charakterystykami modyfikowanej krzemionki i właściwościami wody związanej. W trakcie prowadzonych badań wykazano, że krzemionki o różnym stopniu pokrycia grupami TMS charakteryzują się nieliniowymi zmianami parametrów strukturalnych i adsorpcyjnych. Dzięki zastosowaniu metody analizy termicznej wykazano, że wzrost stężenia grup TMS prowadzi do zmian w oddziaływaniach z wodą. W przypadku badanej serii adsorbentów wzrost zawartości grup TMS (0,42 i 0,79 mmol/g) powodował systematyczne zmniejszanie ilości wody zaadsorbowanej z otoczenia, co prowadziło do stopniowego zmniejszania intensywności pierwszego minimum na krzywej DTG ( $T < 200^{\circ}$ C). Dzieje się tak, ponieważ modyfikacja powierzchni za pomocą HMDS powoduje zmniejszenie ilość grup silanolowych (hydrofobizacja), które są centrami adsorpcji wody. Jednakże przy małym stopniu pokrycia powierzchni krzemionki grupami TMS (0,09

do 0,23 mmol/g) nie zaobserwowano zmniejszania ilości zaadsorbowanej wody. Wynika z tego, że te zmiany mogą być związane nie tylko ze wzrostem hydrofobowości ale również ze zmianami przestrzennej struktury powierzchni krzemionki chemicznie zmodyfikowanej silanami, które tworzą przestrzenny układ (architektoniczny) centrów adsorpcyjnych. Na podstawie wyników badań mikrokalorymetrycznych przeprowadzonych dla omawianych adsorbentów wynika, że wzrost stężenia grup TMS na powierzchni krzemionki może prowadzić do znaczącego przegrupowania wtórnych cząstek pirogenicznej krzemionki w agregatach i aglomeratach. Takie cząstki są niestabilne w zawiesinie wodnej i pod wpływem różnego typu obróbki (mieszanie, ucieranie lub działanie ultradźwięków) ulegają przegrupowaniu [**P-H12**].

Znacznym osiągnięciem lat 90-tych XX wieku w dziedzinie syntezy materiałów porowatych było opracowanie metod otrzymywania uporządkowanych krzemionek mezoporowatych z wykorzystaniem surfaktantów jako matryc supramolekularnych [34]. Takie materiały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą oraz dobrze rozwiniętą strukturą przestrzenną z uporządkowanym i wąskim rozkładem wielkości porów. W zależności od zastosowanej metody syntezy mogą one posiadać mniej lub bardziej złożoną strukturę zarówno w swojej masie jak i w warstwie powierzchniowej. Wiele uwagi poświęca się także metodom modyfikacji takich materiałów, na przykład poprzez wprowadzanie do ich sieci metali przejściowych w formie pierwiastków, jonów lub tlenków (w szczególności tytanu) [35-37], które mogą kreować dodatkowe właściwości adsorpcyjne i katalityczne [38-41].

Na aktywność ciał stałych w różnych procesach adsorpcyjnych i katalitycznych wpływa wiele czynników, m.in. struktura porowata, ilość i charakter powierzchniowych grup funkcyjnych oraz ich topografia. Właściwości powierzchniowe i sorpcyjne takich materiałów zależą w znacznej mierze od stopnia uwodnienia, ponieważ woda znajdująca się w porach zmienia swoje właściwości fizykochemiczne ze względu na oddziaływania z powierzchnią ciała stałego [42]. Zatem badając przemiany fazowe wody związanej na powierzchni różnych adsorbentów można uzyskać dodatkowe informacje o strukturze porowatej takich materiałów i chemicznym charakterze ich powierzchni. Wyniki takich badań dla materiałów tytano-krzemionkowych (STM) zaprezentowano w pracy [H8]. Adsorbenty tytano-krzemionkowe otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [37]. Charakteryzowały się one zróżnicowaną zawartością tytanu; stosunek Ti/(Ti + Si) wynosił 1, 15, 30, 50 i 70%. Przed badaniami próbki nasycano wodą w atmosferze pary wodnej (20°C,

72 godz.). Desorpcję wody prowadzono przy wykorzystaniu analizy termicznej w warunkach quasi-izotermicznych. Jest to sposób dostarczający danych pozwalających na charakterystykę energetyczną i strukturalną powierzchni adsorbentów.

Procedura *analizy termicznej w warunkach quasi-izotermicznych Q-TG* polega na ogrzewaniu próbki ze stałą szybkością (tu:  $\beta_0 = 2,5^{\circ}$ C/min) aż do "temperatury przemiany", w której szybkość straty masy spowodowana desorpcją badanej cieczy osiągnie określoną wartość, np. > 0,1 mg/min. Następnie próbki utrzymywane są w warunkach quasiizotermicznych, tzn. zachowana jest szybkość strat masy przy utrzymaniu stałej temperatury. Po zakończeniu tego etapu temperatura wzrasta ponownie, o ile szybkość desorpcji nie przekroczy wartości 0,1 mg/min., do temperatury rozpoczęcia następnej przemiany. Desorpcja wody wypełniającej pory i zaadsorbowanej na powierzchni zachodzi głównie w  $T < 200^{\circ}$ C. W takich warunkach cechy strukturalne badanych materiałów pozostają niezmienione, a rejestrowane zmiany masy wynikają z desorpcji wody zawartej wewnątrz porów.

Wykazano, że w prowadzonych eksperymentach adsorpcja wody znacząco przyczynia się do zmian swobodnej energii wody. Obniżenie swobodnej energii zaadsorbowanej wody  $\Delta G = f(C_{H2O})$  można ustalić na podstawie temperatury jej desorpcji w warunkach quasiizotermicznych. Desorpcja wody z powierzchni rozpoczyna się, gdy jej energia swobodna staje się równa energii swobodnej pary wodnej w danej temperaturze. Energia swobodna pary wodnej jest znana w szerokim zakresie temperatur i zwiększa się praktycznie liniowo z temperaturą zgodnie z równaniem [4]:

$$\Delta G = 0,197(T - T_o) \tag{5}$$

gdzie T<sub>o</sub> oznacza temperaturę wybraną jako standardową w prowadzonym eksperymencie.

Wykorzystując powyższe równanie można wyznaczyć zmiany energii swobodnej zaadsorbowanych cząsteczek wody w  $T > 25^{\circ}$ C. Zależności te są podobne do tych wykorzystywanych w pracach [2,5,6], w których opisano m.in. zastosowanie spektroskopii <sup>1</sup>H NMR do charakteryzowania materiałów porowatych.

Jeśli założymy, że w badanych materiałach występują pory o kształcie cylindrycznym, to swobodna energia powierzchniowa kropli wody (*G*) w takich porach i jej stężenie ( $C_{H2O}$ ), mogą być wyrażone odpowiednio za pomocą poniższych równań [5,6]:

$$G = \gamma 4\pi r^2 \tag{6}$$

oraz

$$C_{H2O} = 4/3\pi r^3 \rho \tag{7}$$

16

gdzie  $\gamma$  – oznacza napięcie powierzchniowe wody (72 mJ/m<sup>2</sup>),  $\rho$  – gęstość wody, r – efektywny promień parującej kropli. Zmiana wartości  $d(\Delta G)$  podczas desorpcji określonej ilości wody ( $dC_{H2O}$ ) z powierzchni adsorbentu jest związana z promieniami porów, z których następuje odparowanie wody, poprzez zależność [5]:

$$d\Delta G / dC_{H2O} = K_2 / r \tag{8}$$

gdzie K<sub>2</sub> – współczynnik skali.

Eksperymentalne krzywe termodesorpcji wody (Q-TG) z powierzchni badanych adsorbentów tytano-krzemionkowych [H8] wskazują, że proces ten przebiega w dwóch lub trzech etapach, w zależności od zawartości TiO<sub>2</sub>. W przypadku adsorbentów o większej zawartości TiO<sub>2</sub> proces termodesorpcji wody jest dwuetapowy, a termodesorpcja wody słabo związanej z takich próbek zachodzi w niższej temperaturze w stosunku do tego parametru dla adsorbentów o mniejszej zawartości TiO<sub>2</sub>. Najintensywniej proces przebiega w  $T \sim 110^{\circ}$ C. Pozostała część wody (silnie związana) desorbuje z powierzchni jednostajnie. W przypadku adsorbentów o mniejszych zawartościach TiO<sub>2</sub> (ST1 i ST15) ilość słabo związanej wody jest znacznie niższa niż ilość wody silnie związanej, której desorpcja zachodzi w temperaturze powyżej 110°C. Takie wyniki sugerują, że TiO<sub>2</sub> w preparowanych STM tworzy dodatkowe centra aktywne zdolne do adsorpcji wody oraz wspomaga tworzenie w badanych materiałach szerszych porów. Analiza parametrów struktury porowatej z wykorzystaniem metody niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu wykazała, że ST1 i ST15 posiadają głównie pory waskie, adsorbujące wodę silniej, niż jest to obserwowane dla próbek o większej zawartości TiO<sub>2</sub>, charakteryzujących się szerszymi porami. Te obserwacje są zgodne z danymi uzyskanymi przy pomocy metody DSC w zakresie niskich temperatur. Na podstawie analizy termogramów DSC stwierdzono, że woda zawarta w porach STM ulega klasteryzacji przy coraz większych stopniach zapełnienia wraz ze wzrostem zawartości TiO<sub>2</sub>. Temperatura zamarzania wody silnie zależy od ich struktury porowatej. W przypadku adsorbentów wąskoporowatych (ST1, ST15) zamarzanie wody w mikroporach zachodzi dopiero w temperaturze ok. -42°C, podczas gdy woda zawarta w porach próbek mezoporowatych (ST50, ST70) zamarza już przy -22°C. Proces zamarzania wody ma przebieg wieloetapowy, co świadczy o złożonej strukturze porowatej badanych adsorbentów.

Na podstawie badań Q-TG [**H8**] określono także zmiany energii swobodnej zaadsorbowanych warstewek wody podczas ich desorpcji z powierzchni badanych materiałów oraz zależność efektywnego promienia odparowującej kropli od stężenia zaadsorbowanej wody. Teoretyczne podstawy tej metody przedstawiono w pracach [6,7]. Z badań wynika, że ze wzrostem zawartości TiO<sub>2</sub> w badanych STM rosną konsekwentnie wartości całkowitej

swobodnej energii powierzchniowej ( $\Delta G_{\Sigma}$ ) na granicy faz adsorbent/woda oraz liczba statystycznych monowarstw zaadsorbowanej wody.

# Analiza termiczna i kalorymetryczna węgli aktywnych

Wegle aktywne należą do najstarszych adsorbentów wykorzystywanych przez człowieka. Pierwsze wzmianki o stosowaniu wegla drzewnego w leczeniu ran sięgają czasów Hipokratesa [43]. Wbrew temu są one ciągle nazywane "fascynującymi materiałami..." [44] lub "starymi lecz ciągle nowymi ..." [45]. Jak bardzo prawdziwy i aktualny jest sens obu przywołanych w charakterze motta wypowiedzi świadczą odkrycia w ostatnich latach nowych form wegli (fulereny, nanorurki, grafeny i inne), za które przyznawano nagrody Nobla. Rozwój nowoczesnych metod badawczych powoduje, że wegle są one nadal atrakcyjnym materiałem poznawczym, o którym wciąż nie wiemy wszystkiego. Znajdują one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu [43,46,47]. Węgle aktywne zawdzięczają szerokie wykorzystanie dużej porowatości, silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz specyficznej chemii powierzchni, a także szerokim możliwościom modyfikowania struktury [48-50]. Produkcja wegli aktywnych oparta jest między innymi na naturalnych materiałach biogennych [43,47,51], jednak atrakcyjnymi surowcami są również syntetyczne polimery, np. odpadowe żywice jonowymienne, itp. [52-56]. Produkty karbonizacji naturalnych i syntetycznych prekursorów materiału węglowego posiadają rozwiniętą mikroporowatość, której charakter zależy od natury materiału organicznego i procedury karbonizacji. Zwykle naturalna porowatość jest niewystarczająca. To zmusza do zastosowania kolejnego etapu produkcji, tj. aktywacji otrzymanego karbonizatu. Dzięki poszerzeniu istniejących porów, otwarciu zamkniętej oraz wykreowaniu nowej porowatości osiąga się znaczne zwiększenie zawartości mikro- i mezoporów, a otrzymane produkty charakteryzują się bardzo wysoką powierzchnią właściwą, nawet rzędu 2000 m²/g i więcej.

Metoda analizy termicznej doskonale sprawdziła się na etapie ustalania warunków prowadzenia procesu pirolizy syntetycznych materiałów polimerowych pod kątem otrzymywania z nich węgli aktywnych [H11, P-H13]. W cytowanych pracach do badań wykorzystano dwie syntetyczne żywice jonowymienne: silnie kwasowy jonit Duolit C20 (styren/diwinylobenzen, dalej oznaczony jako D) oraz słabo kwasowy jonit Amberlit IRC 84 (kwas metakrylowy/DVB, dalej jako A). Jako materiały wyjściowe zastosowano żywice

w formie sodowej (A-Na, D-Na). Ponieważ wapń jest bardzo skutecznym katalizatorem zgazowania materiału węglowego [57], zastosowano go w celu uzyskania węgli aktywnych o dobrze rozwiniętej strukturze mikro- i mezoporów. Dlatego po odpowiedniej modyfikacji (wymiana jonowa) badano formy wapniowe o zróżnicowanej zawartości jonów wapnia (A-Ca<sub>0.5%</sub>; A-Ca<sub>1.9%</sub>, A-Ca<sub>5.6%</sub> i D-Ca<sub>5%</sub>) oraz formy wodorowe (A-H, D-H) [**H11, P-H13**].

Aby uzyskane granulki wegla posiadały regularny, sferyczny kształt i dobra odporność mechaniczną, w procesie karbonizacji należało ustalić optymalne zakresy temperatur oraz szybkość ogrzewania karbonizowanej próbki. W przeciwnym razie jonity mogą tworzyć karbonizaty o słabej wytrzymałości mechanicznej, bezkształtną masę z małym uzyskiem stałego produktu a nawet ulec całkowitej gazyfikacji. Badania derywatograficzne opisane w pracy [P-H13] posłużyły do ustalenia optymalnej szybkości ogrzewania pirolizowanych materiałów. Eksperymenty prowadzono ogrzewając układ z prędkością 3, 5 i 10°C/min. Materiały o najlepszych właściwościach mechanicznych (twarde kulki węglowe) otrzymano stosując ogrzewanie z prędkością 5°C/min. W takich warunkach zaobserwowano najmniejsze straty masy dla wapniowych form obu żywic. Formy sodowa i wodorowa Amberlitu (A-Na i A-H) ulegały bardzo intensywnemu rozkładowi już w 280°C, co dyskwalifikowało tę formę żywicy jako surowiec wyjściowy do produkcji węgli porowatych. Natomiast forma wapniowa (A-Ca) okazała się stabilna aż do 430°C. W przypadku zwęglania żywic na bazie Duolitu, wszystkie badane formy były wystarczająco stabilne termicznie [P-H13]. Generalnie dla odmian D-H i D-Ca przemiany związane z odwodnieniem materiału (DTG<sub>min</sub> ~ 130°C) oraz depolimeryzacją struktur styren/diwinylobeznen z równoczesną desulfuryzacją (DTG<sub>min</sub> ~ 300°C i 480°C) zachodziły w podobnych zakresach temperatur. W wyższych temperaturach dla form D-H i D-Ca obserwowano powolne przemiany związane z degradacją i rozkładem polistyrenu i diwinylobenzenu, natomiast forma D-Na ulegała bardzo intensywnemu rozkładowi. Aktywacja wybranych karbonizatów umożliwiła spreparowanie syntetycznych węgli aktywnych w kształcie kulistych granulek, charakteryzujących się rozwiniętą strukturą porowatej zależną od warunków obróbki [H11]. Węgiel aktywny otrzymany na bazie formy wodorowej Duolitu posiadał strukturę mikroporowatą. Z kolei użycie żywicy A-Ca jako materiału wyjściowego pozwala uzyskać wegle aktywne o bardziej rozwiniętej strukturze porowatej. Jednak tylko wapniowa forma tej żywicy okazała się być dobrym prekursorem do wytwarzania węgli aktywnych. Wyższe stężenie wapnia w materiale wyjściowym i większa szybkość ogrzewania podczas aktywacji parą wodną pozwoliły na lepsze rozwinięcie struktury porowatej i zwiększenie rozmiarów porów.

W badaniach opisanych w pracy [H16] do otrzymania porowatych węgli aktywnych zaproponowano inny rodzaj materiałów polimerowych: żywicę rezorcyno-formaldehydową (RFR). Rezorcyna jest materiałem nietoksycznym i wykazuje znaczną aktywność w reakcjach z formaldehydem, prowadzonych w roztworach wodnych bez rozpuszczalników organicznych [58]. Zmiana składu mieszanin reakcyjnych oraz typu i zawartości katalizatora umożliwia sterowanie i kontrolę zmian strukturalnych, morfologicznych i teksturalnych właściwości powstających żeli oraz ich pochodnych, np. karbonizatów. Badania [H16] dotyczyły wpływu zawartości octanu cynku i produktów jego rozkładu (ZnO) na właściwości kompozytów otrzymanych na bazie RFR. Stosunek rezorcyny do cynku w badanych kompozytach wynosił odpowiednio 10:1, 20:1 i 40:1 mol/mol (seria 1) oraz 100:1, 200:1 i 400:1 mol/mol (seria 2). Analiza termograwimetryczna (TG) umożliwiła ocenę stabilności termicznej depozytu weglowego w badanych kompozytach oraz wyznaczenie jego zawartości w poszczególnych próbkach. Wykazano, że zarówno strata masy (TG) jak i szybkość tego procesu (DTG) zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości ZnO w kompozytach. Spowolnienie szybkości procesu spalania ( $d\Delta W/dT$ ) dla pierwszej serii próbek (większa zawartość ZnO) można wytłumaczyć kinetycznym hamowaniem procesów utleniania na skutek tworzenia się gęstszych struktur węgla wokół cząstek ZnO. Znalazło to potwierdzenie na widmach Ramana, na których zaobserwowano wzrost intensywności pasma G [H16]. Ponadto, dla serii materiałów o większej zawartości ZnO (seria 1), na rejestrowanych krzywych TG nie zaobserwowano plateau nawet do temperatury 1000°C. Świadczy to o dużej odporności termicznej badanych kompozytów. Natomiast dla próbek o mniejszej zawartości ZnO (seria 2) całkowite utlenienie następuje już w temperaturze ~ 800 - 900°C, a maksymalna szybkość procesu utleniania zostaje osiągnięta w zakresie temperatur 620 - 650°C. Z kolei w zakresie 200 - 400°C masa próbek uległa zwiększeniu z powodu adsorpcji tlenu na powierzchni wegla. Dane TG w zakresie temperatur 200 - 1000°C wykorzystano do oszacowania zawartości węgla w badanych kompozytach. Wynosiła ona 43,3 - 60,2%C (seria 1) oraz 95,5 - 97,9%C (seria 2).

Na podstawie badań derywatograficznych [**H16**] stwierdzono, że polikondensacja mieszaniny rezorcyno-formaldehydowej w obecności octanu cynku oraz następująca piroliza takich materiałów umożliwiają tworzenie syntetycznych węgli domieszkowanych ZnO. Tlenek ten jest katalizatorem polikondensacji mieszaniny R/F. Przy stosunkowo wysokich zawartościach Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, ZnO występuje w formie krystalitów w kształcie nanoprętów o średnicy 20-130 nm i długości 1-3  $\mu$ m. Takie krystality o heksagonalnej symetrii tworzą wyizolowane struktury (większe) lub mogą być wbudowane pomiędzy cząstki węgla

(mniejsze). Tekstura domieszkowanych węgli silnie zależy od zawartości katalizatora. Węgle mogą być nanoporowate i zbudowane z gładkich mikrometrowych globulek (minimalna zawartość ZnO) albo składać się z mikro/mezoporowatych cząstek o wymiarze 20-100 nm (przy większej zawartości ZnO), połączonych we wtórne struktury mezo/makroporowate. Zatem, zmieniając ilości Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> w mieszaninie rezorcyno-formaldehydowej podczas formowania zolu i żelu w różnych temperaturach, możemy syntezować materiał użyteczny do otrzymywania węgli aktywnych domieszkowanych ZnO o kontrolowanych właściwościach tekstualnych.

Inną serię syntetycznych węgli aktywnych (AC) spreparowano na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej [P-H15, P-H18]. Materiały takie z uwagi na silnie rozwiniętą strukturę porów są jednymi z najbardziej efektywnych adsorbentów. W przypadku adsorbentów weglowych, które są wykorzystywane w atmosferze powietrza, zaadsorbowana woda może częściowo wypełniać pory i ograniczać ich dostępność dla innych adsorbatów. W związku z tym badania zjawisk międzyfazowych w układach adsorbent (wegiel)-wodaadsorbat powinny być powiązane z ich charakterystyką teksturalną. W cytowanych badaniach [P-H15] w wyniku zastosowanego procesu pirolizy i aktywacji w utleniającej atmosferze CO<sub>2</sub> otrzymano serię węgli aktywnych o różnorodnej strukturze porowatej (rozkład wielkości porów z różnym udziałem mikro-, mezo- i makroporów). Ponadto, adsorbenty te różniły się między sobą polarnością powierzchni oraz liczbą powierzchniowych miejsc aktywnych. Analiza termiczna badanych próbek wykazała, że wskutek zwiększenia stopnia wypału karbonizatu następuje uporządkowanie struktur weglowych. Powoduje to, że wegiel ma "gęstszą" strukturę i większą odporność termiczną (wyższe temperatury spalania). Równocześnie jednak zbyt długotrwałe utlenianie (duży stopień wypału) powoduje, że cząstki węgla aktywowanego stają się mniejsze, zmniejsza się gęstość takiego adsorbentu, natomiast jego spalanie w atmosferze powietrza następuje w niższej temperaturze.

Złożona tekstura węgla aktywnego i obecność tlenowych grup funkcyjnych na krawędziach krystalitów grafitowych są przyczyną zróżnicowanego mechanizmu adsorpcji, szczególnie wody, w różnych obszarach materii węglowej [59]. Adsorpcja wody z powietrza występuje głównie na tlenowych centrach aktywnych, których ilość w badanych materiałach jest niewielka. Dlatego też ilość wody zaadsorbowanej z powietrza na powierzchni badanych węgli aktywnych w temperaturze pokojowej jest niska ( $\Delta TG < 10\%$ ) [**P-H15**], pomimo dużej powierzchni właściwej  $S_{BET}$  i objętości porów  $V_p$ . Dane TG wskazują, że hydrofilowość powierzchni zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia wypału. Można to tłumaczyć zmniejszaniem się ilości tlenowych ugrupowań funkcyjnych, znajdujących się na krawędziach krystalitów węglowych wskutek procesu aktywacji, zmianami położenia powierzchniowych miejsc aktywnych w różnych porach oraz zmianami struktury porów (PSD).

Woda słabo adsorbuje się w hydrofobowych porach szczelinowych (energia adsorpcji  $E_a = 15-20 \text{ kJ/mol} [59]$ ). Główną część tej wody można usunąć już w temperaturze  $T < 100^{\circ}$ C. Jednak gdy AC nasycane są parą wodną przez dłuższy czas (72 godz.), adsorpcja wody silnie wzrasta [**P-H15**]. Ta woda ulega desorpcji w wyższej temperaturze ( $T \sim 150^{\circ}$ C), ponieważ przenika do wąskich porów, z których desorpcja jest wolniejsza niż z mezoi makroporów. Ponadto, w przypadku adsorpcji wody zachodzi proces klasteryzacji jej cząsteczek. Z tego powodu woda w szerszych porach ma tendencję do tworzenia dużych struktur. Jednak struktury te nie mogą powstawać przy niskich ciśnieniach, przed procesem kondensacji kapilarnej. Należy zauważyć, że woda nie tworzy ciągłej warstwy lecz adsorbuje się na powierzchni AC z powietrza w formie klasterów (niskie pokrycie) lub w formie nanokropel i nanodomen (większe pokrycie, kondensacja kapilarna) z nasyconej pary wodnej [**P-H15**].

Zróżnicowanie chemicznego charakteru powierzchni oraz struktury porowatej badanych węgli aktywnych wpływa na zjawiska międzyfazowe zachodzące na granicy faz adsorbent/ciekłe medium. W związku z tym przeprowadzono badania DSC zachowania się wody i wybranych cieczy organicznych (n-dekan i 1-dekanol jako odpowiednich przedstawicieli organicznych związków niepolarnych i słabo polarnych) adsorbowanych w różnych ilościach na AC o różnym stopniu wypału [P-H15, P-H18]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że im większa jest porowatość badanego materiału (szczególnie udział mikro- i wąskich mezoporów), tym większe są obserwowane efekty egzoi endotermiczne związane odpowiednio z zamarzaniem i topnieniem wody, n-dekanu i 1-dekanolu zaadsorbowanych w porach. Zjawiska te można tłumaczyć tworzeniem się większych struktur adsorbatów obecnych w szerszych porach oraz ich oddziaływaniami ze ściankami lub krawędziami krystalitów węglowych w mezoporach. Dla węgla aktywnego o maksymalnym stopniu wypału efekt endotermicznej przemiany topnienia lodu jest większy dla 1-dekanolu (124,3 J/g) niż dla n-dekanu (102,2 J/g) lub wody (78,3 J/g) [P-H15]. Wartość zmian entalpii topnienia uzyskana dla wody jest znacznie niższa niż standardowa entalpia topnienia lodu objętościowego (334 J/g), ze względu na klasteryzację zaadsorbowanej wody i silny wpływ ograniczenia cieczy w porach AC. Podane wartości świadczą o hydrofobowym charakterze powierzchni AC. Obliczenia termoporometryczne DSC wskazuja, że ze wzrostem stopnia wypału wzrasta udział wąskich mezoporów z równoczesnym zmniejszeniem hydrofilowości powierzchni. To tłumaczy słabe wypełnianie się porów cząsteczkami wody, oraz silniejsze oddziaływania AC z niepolarnym n-dekanem lub słabo polarnym 1-dekanolem niż z polarną wodą, a także wyjaśnia wysoką sprawność AC w adsorpcji związków organicznych z wody, ponieważ mogą one łatwo wyprzeć wodę z porów.

Modyfikacja powierzchni i struktury porów syntetycznych węgli aktywnych to zagadnienie niezwykle istotne z punktu widzenia zastosowań takich materiałów w przemyśle, laboratorium i badaniach naukowych. W pracy [**H7**] opisałam wyniki analizy termicznej zastosowanej do badania syntetycznych węgli aktywnych modyfikowanych HNO<sub>3</sub>. Syntetyczne węgle aktywne otrzymałam prowadząc pirolizę usieciowanej żywicy jonowymiennej Amberlyst 15WET (styren/diwinylobenzen), w utleniającej atmosferze CO<sub>2</sub>. Otrzymane karbonizaty zostały poddane działaniu kwasu azotowego (V) przy różnych jego stężeniach (od 1M do 7M). Umożliwiło to otrzymanie serii węgli o zróżnicowanej chemii powierzchni i strukturze porowatej.

Analiza termiczna otrzymanych węgli aktywnych w zakresie 20 - 1200°C umożliwiła zbadanie ich odporności termicznej w szerokim zakresie temperatur. Kształt odpowiednich krzywych TG, DTG i DTA wskazywał na dwuetapowy przebieg straty masy. Pierwszy obszar (DTG<sub>min</sub> i DTA<sub>min</sub> ~ 94,5–101,2°C) związany jest z ewakuacją wody fizycznie związanej (proces endotermiczny). Druga, egzotermiczna przemiana (~560 do 780°C) odpowiadała ubytkowi masy próbki węgla spowodowanemu spalaniem materii węglowej. Zaobserwowano, że ze wzrostem stężenia kwasu użytego do modyfikacji (odpowiednio próbki od 01 do 07) obniżała się temperatura odpowiadająca minimum piku DTG<sub>min</sub> związanego ze spalaniem węgla. To świadczyło o coraz bardziej skutecznym utlenieniu węgla aktywnego ze wzrostem stężenia użytego kwasu i tworzeniu wzrastającej ilości powierzchniowych grup tlenowych. Jednocześnie efekty cieplne związane z procesem spalania węgla (krzywe DTA) rozpoczynały się w niższych temperaturach aniżeli obserwowane straty masy (krzywe TG, DTG), co było konsekwencją zachodzących egzotermicznych procesów adsorpcji tlenu z otaczającej atmosfery na powierzchni badanych adsorbentów [**H7**].

W celu wykonania kompleksowej analizy struktury porowatej badanych materiałów oprócz standardowej niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu zastosowano metodę termoporometrii DSC. Termogramy DSC zarejestrowane podczas analizy syntetycznych węgli aktywnych wysyconych wodą, n-dekanem lub 1-dekanolem miały złożony przebieg, tzn. posiadały wielokrotne maksima, oraz przesunięcia charakterystycznych temperatur

spowodowane zablokowaniem badanych cieczy w porach. Jak wiadomo, w obszarze ograniczonej przestrzeni ciecz zamarza w temperaturze niższej, niż jest to obserwowane dla cieczy objętościowej, a wielkość obniżenia temperatury zależy od rozmiaru porów badanego materiału. Inny czynnik wpływający na oddziaływania stosowanych cieczy z powierzchnia badanych adsorbentów to zróżnicowane właściwości fizykochemiczne tych cieczy (różna polarność i wielkość cząsteczek). Analiza termogramów DSC rejestrowanych w zakresie temperatur od 10°C do -40°C wykazała na wszystkich termogramach obecność 3 lub 4 pików o różnej intensywności. Wskazuje to na tworzenie klasterów cieczy o zróżnicowanej strukturze i wielkości wewnątrz porów badanych węgli, co wynika z ich zróżnicowanej porowatości i chemii powierzchni [H7]. Uzyskane informacje były zgodne z danymi adsorpcji azotu z których wynikało, że ze wzrostem stężenia kwasu użytego do modyfikacji wegli zarówno wielkość powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$  jak i objętość porów  $V_{\text{p}}$  ulegają zmniejszeniu. Na uwagę zasługiwał tutaj fakt, że obniżenie wartości omawianych parametrów strukturalnych było szczególnie zauważalne po modyfikacji badanego węgla roztworem HNO<sub>3</sub> o maksymalnym stężeniu (7M). Wynika z tego, że kwas azotowy (V) o takim stężeniu oprócz utlenienia powierzchni powoduje spalanie (zgazowanie) ścianek mikroporów i częściową ich destrukcję.

#### Termiczne i kalorymetryczne badania materiałów hybrydowych

Adsorbenty węglowo-mineralne są to materiały kompozytowe o unikalnych właściwościach, które wynikają ze złożonej powierzchni, łączącej cechy zarówno niepolarnej części węglowej jak i polarnej części mineralnej [60-62]. Takie połączenie zapewnia pożądane i specyficzne cechy tych adsorbentów, umożliwiające ich wykorzystanie w niezwykle szerokim obszarze zastosowań [63-68]. Pomimo tego, że kompozyty te łączą w sobie cechy zarówno dobrze określonych materiałów mineralnych [**H4, H8, P-H12**] jak i węglowych [**H7, H11, P-H13, P-H15, H16 i P-H18**], stanowią one odrębną klasę złożonych sorbentów węglowo-mineralnych.

Charakterystyki strukturalne adsorbentów węglowo-mineralnych ściśle zależą od warunków preparatyki. Depozyt węglowy w materiałach kompozytowych można wytworzyć z wykorzystaniem różnych prekursorów węgla, między innymi takich jak polimery i inne organiczne związki o małej (lotne) lub dużej masie cząsteczkowej (nielotne) [69]. Po odłożeniu substancji węglotwórczej na powierzchni matrycy mineralnej prowadzony jest wieloetapowy proces pirolizy [70]. Reakcjom pirolizy towarzyszy zmiana konfiguracji elektronowej atomów węgla z sp $^1$  i sp $^3$  w substancjach węglotwórczych do sp $^2$ w skondensowanych strukturach poliaromatycznych, a energia aktywacji takich reakcji może wynosić 100 - 300 kJ/mol [2, 71]. Następny etap pirolizy to preferowany wzrost fazy węglowej na klasterach węgla ukształtowanych we wstępnej fazie tego procesu. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania procesu pirolizy klastery wegla powiększają się i zachodzą na siebie, kreując strukturę porowatą. Końcowym etapem jest kreowanie turbostratycznej struktury węgla [72]. Gdy czas karbonizacji jest krótki, na powierzchni matrycy mineralnej tworzą się nieuporządkowane struktury weglowe o rozmiarach nie przekraczających kilku nanometrów. Można oczekiwać, że depozyt węglowy tworzy kompaktową i homogeniczną powierzchnię. Jednakże liczne badania wykazały, że mechanizm odkładania depozytu weglowego zależy od wielu czynników i nawet przy wysokiej zawartości wegla otrzymujemy materiały hybrydowe o mozaikowej strukturze, a ich topografia powinna być rozpatrywana jako "płatowa" [73]. Odkładanie depozytu weglowego na powierzchni porowatych matryc powoduje znaczne zmniejszenie ich porowatości, a powierzchnia właściwa zostaje zredukowana z powodu zablokowania części wejść do porów przez osadzane cząstki wegla. Ścisła kontrola procesu pirolizy w różnych temperaturach umożliwia analizę poszczególnych etapów, jednakże, gdy preparowane sa adsorbenty do konkretnych zastosowań w praktyce, oczekiwania skupiają się na otrzymaniu materiałów o bardzo wysokim stopniu uporządkowania depozytu weglowego.

Szczególnym przypadkiem adsorbentów węglowo-mineralnych są układy, w których matrycą jest krzemionka. Pomimo wielu badań tego typu adsorbentów, ich właściwości strukturalne i wpływ na adsorpcję różnych związków są wciąż interesującym problemem. Dlatego przedmiotem badań opisanych w pracy [**H10**] była seria materiałów węglowokrzemionkowych (karbosili) o zróżnicowanej zawartości depozytu węglowego (od 0,77 do 35 wt%) spreparowanych na bazie żelu krzemionkowego Si-60 i produktów pirolizy CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Do zrealizowania założonego celu w pracy zastosowano wiele metod (adsorpcja azotu, p-nitrofenolu oraz wody, spektroskopia <sup>1</sup>H NMR w warunkach zamarzania fazy ciekłej) lecz szczególne miejsce zajmują badania nad wykorzystaniem analizy termicznej do termodesorpcji zaadsorbowanej wody w warunkach quasi-izotermicznych. Teoretyczne podstawy metody zostały opisane w pracach [6,7]. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 20-300°C. Przed pomiarami adsorbenty były wysycane parą wodną w temperaturze 22°C przez 72 godz. w układzie zamkniętym.

Wyniki badań prezentowane w pracy [H10] wskazują, że ze wzrostem zawartości depozytu weglowego w karbosilach ilość maksymalnie zaadsorbowanej wody jest coraz mniejsza. Jest to związane ze stopniowym zmniejszaniem powierzchni i objętości porów w badanych adsorbentach z jednoczesnym zmniejszaniem hydrofilowego charakteru powierzchni z powodu ekranowania grup hydroksylowych oraz pierwotnych porów krzemionki przez depozyt weglowy. Kształt termogramów uzyskanych podczas desorpcji zaadsorbowanej wody zlokalizowanej na granicy faz woda/powietrze wskazuje, że desorpcja głównej jej części przebiega w temperaturze ~ 100°C. Jest to woda słabo związana z powierzchnią karbosili. W wyższej temperaturze z powierzchni desorbowana jest woda silnie związana. W wyniku prowadzonych badań uzyskano złożone krzywe zależności promienia parującej kropli od ilości zaadsorbowanej wody. Dla wyjściowej krzemionki Si-60 wielkość kropel parującej wody jest kilka razy wieksza niż przeciętna średnica poru. Jest to związane z tym, że w obliczeniach wielkości kropel przyjęto, że pory w badanych adsorbentach posiadają kształt sferyczny. W rzeczywistości żele krzemionkowe posiadają pory cylindryczne. W przypadku karbosili przebieg zależności  $r = f(C_{H2O})$  jest związany ze zmianą kształtu porów podczas zawęglania krzemionki w procesie karbonizacji CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Piroliza tej substancji i odkładanie tworzącego się depozytu weglowego są najbardziej skuteczne w dużych porach adsorbentu. Jeżeli w początkowym etapie termodesorpcji cała objętość takich porów jest wypełniona wodą, wówczas, z uwagi na ciągłą dehydratację powierzchni, promień kropelek wody w porach jest stosunkowo duży. Widać to na przykładzie adsorbentów weglowo-krzemionkowych opisanych W pracy **[H10]**. Przedstawiona tam analiza danych strukturalnych wykazała, że w miarę procesu karbonizacji kształt oraz struktura porów adsorbentów weglowo-krzemionkowych ulegały sukcesywnej zmianie. Spowodowane to było tworzeniem się stosunkowo dużej warstwy odłożonego depozytu weglowego. Swobodna energia powierzchniowa wody zaadsorbowanej na powierzchni karbosili zmniejsza się ze wzrostem zawartości depozytu węglowego (do wartości nie przewyższającej 20% w/w depozytu), a następnie rośnie osiągając wartość wyższą niż dla wyjściowego żelu krzemionkowego. Takie zmiany w hydrofilowości powierzchni mogą być spowodowane tworzeniem się węglowych struktur z dużą liczbą utlenionych atomów węgla w porach. Porównanie danych uzyskanych metodami Q-TG i <sup>1</sup>H NMR pozwala sądzić, że znaczący udział w zmianach swobodnej energii wody adsorbowanej na powierzchni pochodzi od granicy faz woda/powietrze. Udział związany z tą granicą faz przewyższa 5 do 6 razy wielkość zmian swobodnej energii powierzchniowej związanej z oddziaływaniami na granicy faz adsorbent/woda [H10].

Adsorbenty wykorzystywane w różnych procesach technologicznych pracują często w warunkach podobnych do hydrotermicznych. Produktem reakcji prowadzonych z udziałem adsorbentów i katalizatorów może być np. woda, amoniak, itp., które mogą modyfikować adsorbenty w procesach solwotermalnych i hydrotermicznych. W zwiazku z tym materiały te powinny posiadać właściwości fizyczne i chemiczne odpowiednie dla zastosowań w takich warunkach (wysoka odporność termiczna, wytrzymałość mechaniczna, określona pojemność sorpcyjna, skład fazowy, dobrze zdefiniowany i stabilny charakter powierzchni, itp.). Jedną z metod umożliwiających kontrolowane kreowanie nowych właściwości adsorbentów i katalizatorów jest modyfikacja hydrotermiczna (HTT). Podczas procesu modyfikacji hydrotermicznej adsorbentów krzemionkowych zachodzi proces przenoszenia masy krzemionki w wyniku rozpuszczania najdrobniejszych cząstek i ponownej kondensacji na wiekszych globulach [P-H2, H3, H4, H8]. Dzieje się tak dzięki zwiększonej zdolności rozpuszczającej wody w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. Żele krzemionkowe sa szczególnie podatne na działanie pary wodnej w takich warunkach. W przypadku hydrotermicznej obróbki materiałów kompozytowych, takich jak np. karbosile [P-H2, H3] depozyt węglowy ekranuje powierzchnię podłoża mineralnego (krzemionki) znacznie ograniczając działanie wody na składową mineralną. Jednocześnie HTT powoduje rozwinięcie struktury porowatej w samym depozycie weglowym, gdyż w tych warunkach woda, dzięki zwiększonym właściwościom utleniającym "zgazowuje" część materii węglowej, a także zmienia ilość i charakter powierzchniowych grup funkcyjnych modyfikowanych materiałów. Efektywność procesów modyfikacji hydrotermicznej karbosili zależy od struktury danego adsorbentu, pH, temperatury oraz czasu i warunków prowadzenia procesu (faza gazowa lub ciekła) [63, 64].

Przedmiotem badań prezentowanych w pracach [P-H2, H3] była seria karbosili o zróżnicowanej zawartości depozytu węglowego (od 1,8 do 18,9% w/w) otrzymanych na bazie żelu krzemionkowego Si-60 oraz produktów pirolizy dichlorometanu. Karbosile te zostały poddane modyfikacji hydrotermicznej w temperaturze 200°C. Dla oszacowania wpływu warunków modyfikacji hydrotermicznej na parametry strukturalne i chemię powierzchni badanej serii karbosili, procesy HTT realizowano przy użyciu dwóch rodzajów źródeł energii, tj. w klasycznym autoklawie ogrzewanym w piecu elektrycznym oraz w reaktorze wysokociśnieniowym, gdzie mieszanina reakcyjna poddawana była działaniu promieniowania mikrofalowego. Dodatkowo, dla zróżnicowania warunków modyfikacji procesy prowadzono w nasyconych parach wody lub pod warstwą wody ciekłej. W celu oceny maskującego działania depozytu węglowego przed skutkami modyfikacji matrycy

27

krzemionkowej pod wpływem HTT, próbki karbosili modyfikowane w autoklawie w atmosferze nasyconej pary wodnej dodatkowo poddano obróbce cieplnej w powietrzu w łagodnych warunkach temperatury. W ten sposób usunięto z powierzchni krzemionki depozyt weglowy. Ponadto, dla porównania poddano obróbce termicznej w takich samych krzemionkowy modyfikowany hydrotermicznie. Nie warunkach żel stwierdzono zasadniczych zmian w strukturze tej krzemionki pod wpływem dodatkowej obróbki. Dlatego można było ją wykorzystać jako materiał referencyjny dla karbosili poddanych HTT. Analiza parametrów strukturalnych uzyskanych na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykazała, że wskutek modyfikacji hydrotermicznej żelu krzemionkowego, bez względu na warunki zastosowanej procedury modyfikacji, bardzo intensywnie zmieniają się jego parametry strukturalne. We wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczące zmniejszenie  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{p}}$  oraz znaczny wzrost  $R_{\text{sr}}$ . Zmiany te są związane z przebudową struktury globularnej związaną z transportem masy krzemionki. Natomiast w przypadku próbek karbosili zmiany wspomnianych parametrów były znacznie mniejsze, co było efektem ekranującego działania warstwy wegla, która blokuje dostęp cząsteczek wody do podłoża krzemionkowego. Wielkość zmian S<sub>BET</sub> karbosili była odwrotnie proporcjonalna do zawartości depozytu weglowego. Na skuteczne ekranujące działanie wskazują również wielkości parametrów strukturalnych próbek warstwy wegla krzemionkowych uzyskanych po usunięciu depozytu węglowego z karbosili modyfikowanych w autoklawie w atmosferze pary wodnej. Wartości te są nieco niższe lecz porównywalne z parametrami dla wyjściowego żelu krzemionkowego Si-60, co zdecydowanie potwierdza ekranujące działanie depozytu weglowego. Są one różne w obrębie badanej serii. Wynika to z mozaikowej struktury depozytu weglowego, którego płaty na powierzchni krzemionek mają wielkości zależne od ilości zdeponowanego węgla. Dzięki takiemu ekranującemu działaniu karbosile są również odporne na działanie zasad [63], co ma konkretne praktyczne znaczenie na przykład przy wykorzystaniu ich jako wypełnienia kolumn HPLC pracujących przy wysokich pH.

Wszystkie serie karbosili oraz żeli krzemionkowych, zarówno wyjściowe jak i te po modyfikacji hydrotermicznej i termicznej zostały poddane analizie DSC polegającej na rejestrowaniu procesów zamarzania i topnienia wody preadsorbowanej w ich porach. Analiza DSC karbosili wykazała [**P-H2**, **H3**], że wzrost zawartości depozytu węglowego na powierzchni i w porach krzemionki spowodował przesunięcie charakterystycznych temperatur ( $T_{onset}$  i  $T_{max}$ ) pików topnienia lodu w stronę niższych temperatur względem piku zarejestrowanego dla wyjściowej krzemionki Si-60. Efekt ten świadczy o stopniowym zmniejszaniu rozmiarów porów wraz ze wzrostem zawartości depozytu węglowego. Należy wspomnieć, że  $T_{\text{onset}}$  odnosi się do procesu topnienia lodu w porach o rozmiarach najmniejszych ( $R_{\min}$ ), natomiast  $T_{\max}$  odpowiada topnieniu lodu w porach o rozmiarach średnich ( $R_{sr}$ ). Systematyczne obniżanie wartości  $T_{onset}$  wraz ze wzrostem zawartości depozytu węglowego  $C_C$  w karbosilach modyfikowanych hydrotermicznie świadczy o tworzeniu się wąskich porów w depozycie węglowym. Analiza krzywy rozkładu objętości porów względem ich promieni efektywnych (dV/dR = f(R)) wyznaczonych na podstawie termogramów DSC wskazuje, że zastosowanie każdej z użytych procedur modyfikacji hydrotermicznej spowodowało istotne zmiany struktury porowatej badanych materiałów. Zmiany te są najintensywniejsze dla serii żeli krzemionkowych, ich intensywność zmniejsza się dla karbosili ze wzrostem ilości depozytu, a najmniejszy wpływ modyfikacji hydrotermicznej obserwujemy dla karbosili o maksymalnej zawartości depozytu weglowego. Jest to spowodowane coraz silniejszym ekranowaniem powierzchni krzemionki w miarę wzrostu ilości depozytu weglowego w karbosilu, co uniemożliwia dostęp cząsteczek wody do podłoża mineralnego w czasie HTT. Stwierdzono dużą zgodność położeń pików na prezentowanych krzywych PSD z krzywymi dV/dR uzyskanymi na podstawie danych niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Potwierdza to przydatność metody DSC do badania struktury porowatej modyfikowanych żeli krzemionkowych i karbosili [P-H2, H3].

Właściwości adsorbentów węglowo-mineralnych mogą być regulowane poprzez odpowiedni dobór: matrycy mineralnej, ilości oraz chemicznej natury prekursora depozytu węglowego, dodatek katalizatora do pirolizowanej mieszaniny, sposobu modyfikacji i wiele innych czynników [64,70]. W pracach [H5, H6] skupiłam się na badaniach wpływu jonów niklu i różnych technik deponowania materii węglowej na strukturalne i termiczne charakterystyki otrzymanych karbosili. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania metodami "zielonej chemii", co związane jest z ochroną środowiska naturalnego. Jedną z takich metod jest mechanochemia. Ta niekonwencjonalna metoda preparatyki polega na przekształcaniu mechanicznej energii powstającej wskutek zderzeń kul mielących w energię cieplną, która umożliwia zachodzenie reakcji chemicznych. Warunki wytworzone w procesie mechanochemicznym (wysoka temperatura i ciśnienie) okazały się korzystne z punktu widzenia syntezy karbosili [H5] na etapie kleikowania skrobi, podczas jej nanoszenia na powierzchnię wyjściowej krzemionki. W trakcie realizacji badań starałam się odpowiedzieć na pytania: jak rodzaj wyjściowej matrycy mineralnej oraz ilość użytego katalizatora wpływają na charakterystyki strukturalne i termiczne otrzymanych materiałów kompozytowych, a także na ile istotny jest tutaj sposób nanoszenia substancji węglotwórczej oraz dodatek katalizatora.

W badaniach prezentowanych w pracach [H5, H6] adsorbenty preparowano na bazie różnych materiałów krzemionkowych: Sipernat-50 (S-50, porowaty,  $S_{\text{BET}} = 361 \text{m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\rm p} = 1,23 \,{\rm cm}^3/{\rm g})$  oraz Aerosil-200 (A-200, nieporowaty,  $S_{\rm BET} = 215 \,{\rm m}^2/{\rm g}$ ,  $V_{\rm p} = 0,43 \,{\rm cm}^3/{\rm g}$ ). Jako materię węglotwórczą zastosowano skrobię ziemniaczaną, a źródłem jonów Ni<sup>2+</sup> był Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Przygotowanie homogenicznych mieszanin odbywało się przy użyciu metody mechanochemicznej [H5] lub poprzez klasyczne mieszanie połączone z kleikowaniem skrobi [H6]. Po naniesieniu skrobi i katalizatora uzyskane materiały pirolizowano w atmosferze N2 (500°C, 3 godz.). W celach porównawczych zbadano również właściwości wyjściowych krzemionek obrabianych mechanochemicznie (S-50M i A-200M). Wszystkie serie otrzymanych karbosilie charakteryzowały się wzrastająca zawartością katalizatora, natomiast zawartość skrobi w próbkach była taka sama. Szczegóły etapów preparatyki zawarte są w pracach [H5, H6].

Z analizy danych uzyskanych metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wynikało, że modyfikacja mechanochemiczna wyjściowych krzemionek spowodowała zniszczenie zwartej struktury krzemionki porowatej S-50 i intensywną przebudowę struktury nieporowatego Aerosilu A-200, powodując znaczne obniżenie powierzchni właściwej S<sub>BET</sub> i objętości porów  $V_p$ . Informacja ta była niezwykle istotna, ponieważ materiały te były stosowane jako materiały wyjściowe do badań. Otrzymane karbosile charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią właściwą i strukturą porowatą w zakresie wąskich mezoporów. Niewielka ilość mikroporów pochodziła od porowatego depozytu weglowego. Analiza termograwimetryczna przeprowadzona dla otrzymanych karbosili [H5] wykazała podczas ogrzewania 2-etapowy przebieg strat masy. Niewielkie straty masy obserwowane w zakresie od 20°C do 200°C związane były z desorpcją fizycznie związanej wody z powierzchni próbek. W zakresie temperatur od 200°C do 400°C na krzywych TG zaobserwowano niewielki wzrost masy związany z powierzchniową adsorpcją tlenu z otaczającej atmosfery. Zmiany te były bardziej intensywne dla materiałów otrzymanych na bazie Aerosilu (bardzo małe ziarenka), a ich intensywność zwiększała się ze wzrostem zawartości niklu, który w analizowanych materiałach występował w formie metalicznych krystalitów o wymiarach 5-17 nm. Następnie, w temperaturze ~350°C rozpoczynał się proces spalania depozytu węglowego. Nikiel katalizował ten proces. Spalanie depozytu zawartego w próbkach o największej zawartości katalizatora rozpoczynało się najwcześniej (310°C), natomiast w próbkach bez dodatku niklu proces ten rozpoczynał się dopiero w temperaturze ponad

400°C, tzn. o 100°C wyższej niż dla próbek o maksymalnej zawartości niklu. Ponadto, kształt krzywych DTG wskazywał na istnienie depozytu węglowego o różnej strukturze i różnej wytrzymałości termicznej próbek zawierających nikiel, wokół którego mogą powstawać struktury węglowe o większej gęstości (prawdopodobnie grafitowe). To z kolei znalazło potwierdzenie na krzywych DTA. Podobne rezultaty zaobserwowano podczas analizy syntetycznych węgli aktywnych domieszkowanych jonami cynku [H16]. Natomiast w przypadku wszystkich adsorbentów złożonych preparowanych na bazie krzemionki porowatej *Sipernat-50* spalanie depozytu, bez względu na obecność lub zawartość katalizatora, rozpoczynało się w zbliżonej temperaturze ~315°C. Ta odmienność w stosunku do karbosili preparowanych na bazie nieporowatego *Aerosilu-200* stanowi dowód istotnego wpływu wyjściowej matrycy mineralnej na strukturę uzyskanych adsorbentów węglowo-krzemionkowych.

Przebieg termogramów DSC (liczne maksima) zamarzania wody i topnienia lodu zawartych w porach badanych materiałów wskazuje na złożoną strukturę tych porów. Kształt zarejestrowanych termogramów zależy także od obecności powierzchniowych grup hydroksylowych oraz dodatkowych centrów aktywnych w postaci krystalitów niklu w badanych adsorbentach. Wartości charakterystycznych temperatur początku piku topnienia lodu ( $T_{onset}$ ) i temperatury, w której ten proces przebiega najszybciej ( $T_{max}$ ) stopniowo wzrastają, co wynika ze zwiększania się rozmiaru porów  $R_p$  i jest ściśle związane ze wzrostem zawartości niklu. Informacje te korelują z danymi uzyskanymi z pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu.

Inna procedura nanoszenia materii węglowej na wyjściową matrycę krzemionkową została opisana w publikacji [**H6**]. Podobnie jak w pracy [**H5**], adsorbenty preparowano na bazie *Sipernatu-50* z dodatkiem jonów Ni<sup>2+</sup>, a jako substancję węglotwórczą zastosowano skrobię ziemniaczaną. Jednak w tym przypadku wodne suspensje krzemionki, skrobi i soli niklu ogrzewano w szklanym naczyniu w temperaturze 69°C z równoczesnym ciągłym mieszaniem dla zapewnienia homogenizacji mieszaniny oraz uzyskania sztywnej struktury żelowej, wykorzystując proces klasycznego kleikowania skrobi. Tak uzyskane układy po wysuszeniu i rozdrobnieniu były poddane pirolizie w warunkach takich, jak te opisane w pracy [**H5**]. Dane niskotemperaturowej adsorpcji N<sub>2</sub> wykazały, że otrzymane karbosile posiadają mikroporowatą strukturę ze znacznym udziałem mezoporów. Związane jest to ze zdolnością skrobi jako substancji węglotwórczej do tworzenia mikroporowatych depozytów węglowych oraz z mezoporowatym charakterem wyjściowej matrycy krzemionkowej. Udział mikroporów był odwrotnie proporcjonalny do zawartości niklu, co wskazuje na to, że nikiel

wpływał korzystnie na tworzenie struktury mezoporowatej. Jak wiadomo odłożony depozyt węglowy dość skutecznie blokuje pory wyjściowej krzemionki. Dlatego  $S_{\text{BET}}$  karbosili były znacznie niższe niż dla Sipernatu *S-50*, a ze wzrostem ilości niklu ulegały dalszemu systematycznemu zmniejszaniu.

Struktura powierzchni badanych karbosili (CS) jest heterogeniczna z powodu obecności w nich niklu, depozytu weglowego i grup hydroksylowych. Jest to przyczyna różnorodnego zachowania się adsorbatów o różnej polarności (woda, n-dekan, 1-dekanol) na takich powierzchniach. Adsorpcja wody na powierzchni CS występuje głównie na grupach silanolowych części krzemionki niepokrytych depozytem węglowym oraz tlenowych ugrupowaniach na płatach węglowych. Jak wynika z danych analizy termicznej (TG), osadzanie węgla na powierzchni krzemionki i wzrost zawartości niklu ograniczają zdolność adsorpcji wody na takich materiałach. Inna sytuacja występuje podczas adsorpcji n-dekanu i 1-dekanolu. Adsorpcja niepolarnego n-dekanu na mozaikowej powierzchni CS wzrasta wraz ze wzrostem ilości odłożonego węgla, ale zmniejsza się ze wzrostem ilości niklu. To wskazuje, że odkładany depozyt ma charakter niepolarny, natomiast nikiel wpływa na kreowanie polarnych centrów aktywnych. Średnio polarny 1-dekanol silnie adsorbuje się na karbosilu nie zawierającym niklu, a dodatek niklu zwiększa zdolność sorpcji tej substancji. Różnica w zachowaniu się polarnych cząsteczek wody i średnio polarnego 1-dekanolu wynika najprawdopodobniej ze struktury tego drugiego, który zawiera w sobie fragmenty zarówno polarne jak i niepolarne. Ponadto, na mozaikowej powierzchni karbosili domieszkowanych jonami niklu ciecze nie tworzą ciągłej warstwy lecz adsorbują się w formie klasterów o różnej wielkości na polarnej (woda i 1-dekanol) lub niepolarnej (1-dekanol i n-dekan) części CS.

Złożone termogramy DSC świadczą o rozbudowanej strukturze porów badanych karbosili. W przypadku badań topnienia lodu zaobserwowano minimalne różnice wartości  $T_{\text{onset}}$  wskazujące na obecność porów o zbliżonym  $R_{\min}$ , wykreowanych w materiale węglowym oraz przesunięcie  $T_{\max}$  w kierunku wyższych temperatur ze wzrostem zawartości niklu. Świadczy to o wzroście wartości  $R_{\text{sr}}$  związanych ze zwiększeniem udziału mezoporów w ogólnej porowatości. Wielkości porów wyznaczone za pomocą termoporometrii DSC były zgodne z wynikami obliczeń parametrów struktury porowatej uzyskanymi z danych niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu.

Termogramy zarejestrowane podczas ogrzewania układu wykorzystałam również do wyznaczenia zmian entalpii topnienia cieczy ograniczonych w porach badanych adsorbentów [**H6**]. Zmiany entalpii topnienia ( $\Delta H$ ) wyznaczone dla wszystkich badanych cieczy są

znacznie niższe niż standardowe entalpie analizowanych przemian ( $\Delta H_{\rm f}$ ). Wskazuje to na silne i zróżnicowane oddziaływania adsorbatów z powierzchnią badanych karbosili. Kierunek zmian zależy od polarności stosowanego medium. Ze wzrostem zawartości niklu zaobserwowano intensywny wzrost  $\Delta H$  podczas topnienia lodu, delikatny wzrost  $\Delta H$  dla przemiany topnienia 1-dekanolu oraz zmniejszenie  $\Delta H$  dla n-dekanu.

Obecnie dużo uwagi poświęca się "zielonym" metodom syntezy nowoczesnych materiałów. W badaniach opisanych w pracy [**H20**] serię materiałów węglowokrzemionkowych przygotowano na bazie pirogenicznej krzemionki i glukozy jako substancji węglotwórczej. Stosowano metodę odkładania nielotnych związków organicznych na powierzchni rozproszonej matrycy przy wykorzystaniu niewielkiej ilości rozpuszczalnika (np. wody) w gazowym medium rozpraszającym [74]. Główną ideą było otrzymanie proszkowych kompozytów zawierających nanocząstki węgla na powierzchni krzemionki.

Materiałem wyjściowym do badań była pirogeniczna krzemionka Aerosil *A-300* ( $\rho \approx 0.05 \text{ g/cm}^3$ ,  $S_{\text{BET}} = 330 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0.826 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). W celu zmniejszenia pylistego charakteru wyjściowej nanokrzemionki oraz w celu zmiany właściwości teksturalnych materiał ten został poddany wstępnej aktywacji mechanochemicznej w obecności wody. Otrzymano zagęszczoną nanokrzemionkę oznaczoną jako *Densil* (Ds,  $S_{\text{BET}} = 328 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 1.325 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho \approx 0.21 \text{ g/cm}^3$ ). Pomimo zasadniczych zmian tekstualnych *Densil* pozostał w formie pudru. Wyjściowe mieszaniny Densilu z glukozą i wodą (Ds/Gl) po wysuszeniu poddano procesowi pirolizy. Wydajność procesu wyniosła 47,2% przy zawartości depozytu węglowego 24,3% [**H20**].

W wyniku zastosowania obróbki mechanochemicznej Aerosilu zaszły intensywne zmiany w organizacji cząstek wtórnych nanokrzemionki (Densil) - powstały bardziej gęste agregaty nanocząstek i skupiska agregatów (aglomeraty). Analiza termiczna (TG/DTA/DTG) wykazała, że doprowadziło to do zmiany w wielkości adsorpcji wody. Przeprowadzono dokładną analizę strat masy wody w różnych zakresach temperatur dla krzemionki wyjściowej i Densilu. Straty masy wody dla wyjściowej krzemionki A-300 wynosiły 1,48% (w zakresie temperatur od 20°C do 120°C), 1,63% (20-150°C) i 2,84% (20-970°C). Wartości te dla krzemionki modyfikowanej Ds były dużo wyższe i wynosiły odpowiednio 14,34; 15,44 i 15,69%. Wynika z tego, że adsorpcja wody z powietrza na Ds wzrasta o około rząd wielkości w porównaniu z A-300, z powodu zagęszczenia wtórnych cząstek krzemionki w wyniku obróbki mechanochemicznej wyjściowej krzemionki. Stwierdzono, że w przypadku Densilu reakcje z udziałem powierzchniowych grup hydroksylowych i zwiazanej wody

podczas oddziaływań z zaadsorbowanymi cząsteczkami glukozy mogą wystąpić przy niższej energii aktywacji niż przy wykorzystaniu A-300 [**H20**].

Glukoza jako związek polarny adsorbuje znaczne ilości wody, która jest desorbowana z największą szybkością (DTG) w temperaturze 84,1°C. W przypadku glukozy przyłączonej do krzemionki, punkt ten przesuwa się w stronę wyższej temperatury (117,4°C) z powodu:

- (a) oddziaływań cząsteczek wody i glukozy z krzemionką w najwęższych pustych przestrzeniach pomiędzy nanocząstkami Densilu,
- (b) tworzenia stosunkowo grubych warstw glukoza/woda na powierzchni krzemionki oraz
- (c) całkowitego wypełnienia porów przez glukozę, która hamuje desorpcję wody z tych porów.

Z analizy termicznej układu glukoza/densil (Gl/Ds) wynika, że dwóm ujemnym pikom DTG związanym ze stratą masy odpowiadają trzy endotermiczne piki DTA, co odpowiada desorpcji wody oraz topnieniu dwóch form glukozy:  $\alpha$ -D-glukozy ( $T_{\rm m} = 146^{\circ}$ C) i  $\beta$ -D-glukozy  $(T_{\rm m} = 150^{\circ} \text{C})$ . Powyżej 200°C rozpoczyna się rozkład glukozy, kolejno poprzez: odwodnienie, utlenianie, usuwanie CO i CO<sub>2</sub> oraz tworzenie związków poliaromatycznych. Niektóre procesy są zakończone w temperaturze ok. 400°C, natomiast inne (końcowe utlenianie związków poliaromatycznych i tworzenie depozytu węglowego) występują dopiero w temperaturze ~765°C dla czystej glukozy i ~800°C w układzie Gl/Ds. Utlenianie kompozytu węglowo-densilowego kończy się w temperaturze ok. 900°C. Taki kompozyt adsorbuje wodę z powietrza znacznie słabiej niż czysty Densil, lecz w ilościach porównywalnych z wyjściową krzemionką A-300. Ilość zaadsorbowanej wody jest znacznie mniejsza niż wynikałoby to z objętości porów badanych materiałów (wyznaczona metoda adsorpcji  $N_2$ ). Jednakże ilość ta odpowiada sumarycznej objętości mikroporów (R < 1 nm) i waskich mezoporów (1 nm < R < 3 nm). Oznacza to, że woda zaadsorbowana z powietrza słabo wypełnia szerokie mezopory (3 nm < R < 25 nm) i praktycznie nie wypełnia makroporów (R > 25 nm).

Kompozyty nanostrukturalne są szeroko stosowane, m.in. w przemyśle, medycynie i biotechnologii. Ich głównymi składnikami są często metale lub ich tlenki, węgiel i polimery. Wśród nanokompozytów znaczne zainteresowanie zyskały materiały węglowo-żelazowe ze względu na możliwość zastosowań inżynieryjnych i biomedycznych [75,76]. Istotnym problemem jest tutaj stabilność metalicznych nanocząstek żelaza, które mogą skutecznie oddziaływać z tlenem z powietrza. Dlatego powinny być one chronione przed utlenianiem przez polimerowe lub funkcjonalizowane powłoki węglowe [77,78]. Jest to również istotne

z punktu widzenia medycznych zastosowań nanocząstek żelaza [79,80], które, dostępne w biopłynach mogą powodować tworzenie niepożądanych wolnych rodników lub katalizować w organizmach pożądane lub niepożądane reakcje. W celu zmiany strukturalnych i morfologicznych właściwości kompozytów synteza nanocząstek może odbywać się na powierzchni względnie obojętnych matryc, takich jak krzemionka. Oczywiście, morfologia i chemia powierzchni matrycy ma wpływ na strukturalne (skład fazowy), morfologiczne (np. wielkość cząstek, kształt) i teksturalne (pole powierzchni, porowatość, rozkład wielkości porów) charakterystyki materiałów. W przypadku pirolizy związków organicznych zawierających cząstki metalu nowa powstająca faza może wpływać na charakterystykę czystej fazy węglowej [81,82]. W związku z tym problemy związane z kontrolą właściwości kompozytu wegiel/żelazo są stosunkowo skomplikowane i wymagają dodatkowych badań. W czasie realizacji badań opisanych w pracy [H17] oceniano wpływ matrycy krzemionkowej (nanokrzemionka A380), żelaza metalicznego i innych związków żelaza na właściwości kompozytów przygotowanych przez karbonizacje mieszaniny żywicy fenolowoformaldehydowej (FF) z acetyloacetonianem żelaza(III) Fe(acac)3: indywidualnie (FF/Fe) lub w formie osadzonej na powierzchni krzemionki (FF/Fe/A380).

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że zwęglanie mieszaniny żywicy fenolowo-formaldehydowej z acetyloacetonianem Fe(III) w obecności nanokrzemionki umożliwia tworzenie kompozytów C/Fe<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> o właściwościach odmiennych od właściwości przygotowanych bez nanokrzemionki. karbonizatów Dodatek nanokrzemionki do FF/Fe(acac)<sub>3</sub> przed pirolizą umożliwia otrzymanie karbonizatów, których wielkość cząstek jest wyraźnie mniejsza. Wynika to z tworzenia wielu zarodków nowych faz na łatwo dostępnej powierzchni krzemionki. Zazwyczaj im większa jest liczba zarodków weglowych, tym cząstki węgla są mniejsze. Istotne jest, że podczas zwęglania żywicy fenolowoformaldehydowej, w zależności od temperatury i warunków modyfikacji, powstają różne fazy C/Fe [83]. Oddziaływania Fe<sup>+3</sup> i związków pośrednich z produktami rozkładu żywicy powodują tworzenie Fe<sub>3</sub>C i metalicznych nanocząstek żelaza o wielkości krystalitów < 10 nm lub < 20 nm [H17]. Wyniki analizy termicznej wykazały wzrost masy próbek karbonizatów ogrzewanych w powietrzu w temperaturze powyżej 350°C aż do 450-600°C spowodowany dodatkowymi reakcjami tlenu z fazami C/Fe. Po pirolizie próbki zawierały wiele składników, w tym C, Fe, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeSiO<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>. Ogrzewaniu tych próbek w powietrzu towarzyszy utlenianie węgla (ewakuacja CO<sub>2</sub>) i faz zawierających Fe z utworzeniem tlenku żelaza i krystalicznej krzemionki. Dane XRD dla karbonizatów wygrzewanych w powietrzu w 1050°C wskazały na powstawanie  $\alpha$ -krystobalitu i tlenku żelaza, głównie  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i niewielkich ilości  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przy większej zawartości żelaza zaobserwowano powstawanie jedynie  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stwierdzono również, że karbonizaty charakteryzują się wzrostem ilości mikroporów i jednoczesnym zmniejszeniem ilości mezo- i makroporów w porównaniu do nanokrzemionki A380. Jest to spowodowane wypełnieniem pustych przestrzeni pomiędzy nanocząstkami krzemionki nowymi fazami tworzącymi się podczas pirolizy mieszanin żywicy fenolowo-formaldehydowej z acetyloacetonianem żelaza(III) [**H17**].

W procesie preparatyki adsorbentów węglowo-mineralnych stosuje się różnorodne matryce mineralne. Charakterystyki takich materiałów zależą zarówno od węglowego prekursora i jego chemicznej struktury, a także od tekstury i chemicznej natury podłoża mineralnego [84, 85]. Na przykład, krzemionka stanowi obojętną matryce, na której następuje wzrost fazy weglowej na pierwszych osadzonych zarodkach weglowych [84]. Odkładanie depozytu weglowego na zeolitach, tlenku glinu, tlenku tytanu i innych typach katalizatorów odbywa się w odmienny sposób. Cienkie warstwy lub małe nanocząstki wegla tworzone są podobnie do warstw powstających podczas zatrucia katalizatora w syntezach organicznych [86]. Jednym z bardzo pożytecznych dla praktyki i interesujących z poznawczego punktu widzenia aspektów są badania nad utylizacją różnego rodzaju odpadów z przemysłu spożywczego i chemicznego, itp. Chodzi tutaj o produkcję adsorbentów węglowomineralnych na bazie odpadowych ziem bielących z przemysłu olejarskiego, owocowego, petrochemicznego czy też osadów z oczyszczalni ścieków. Tego typu odpady są niebezpieczne i uciążliwe dla środowiska. Natomiast wytworzone z nich adsorbenty złożone moga być wykorzystane do oczyszczania różnego rodzaju ścieków. W pracy [H9] opisano możliwość wykorzystania mieszaniny ziemi okrzemkowej z perlitem, zużytych w procesie oczyszczania soku jabłkowego, do produkcji kompozytów posiadających teksturę odpowiednią dla efektywnego ich wykorzystania w procesach adsorpcji i filtracji. Takie kompozyty, ze względu na pochodzenie, mają złożoną strukturę przestrzenną i skład chemiczny. Z powodu niewielkiej zawartości materii organicznej w materiale odpadowym, wyjściowe mieszanki wzbogacano dodatkowo w skrobię (polimer) lub glukozę (monomer). W taki sposób otrzymano materiały kompozytowe o zróżnicowanej zawartości depozytu węglowego. Dla porównania zbadano też dwa inne komercyjne materiały węglowe o zdefiniowanej strukturze: Carbopack B i wegiel aktywny A2PS. Wyniki uzyskane z danych analizy derywatograficznej (TG, DTG, DTA) wskazywały, że drobne cząstki węgla utworzone na powierzchni matrycy mineralnej są mniej stabilne w reakcji utleniania w powietrzu, niż mikrocząstki grafityzowanej sadzy Carbopack B lub wegla aktywnego

A2PS. Wzrost ilości depozytu węglowego spowodował obniżenie jego stabilności termicznej z powodu zwiększonej porowatości i zmniejszenia gęstości warstw węglowych oddalonych od matrycy mineralnej. Ponadto, reakcje utleniania mogły być katalizowane przez matrycę mineralną, w skład której wchodzą takie związki jak SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O i TiO<sub>2</sub>, co spowodowało przesunięcie krzywych TG/DTG w kierunku niższych temperatur. W przypadku badanych adsorbentów węglowo-mineralnych rozkład termiczny depozytu węglowego jest praktycznie zakończony w chwili, gdy rozkład węgli komercyjnych (Carbopack B, A2PS) dopiero się rozpoczyna. W  $T > 500^{\circ}$ C zaobserwowano dodatkowe efekty endotermiczne będące skutkiem przemian fazowych tlenków metali zawartych w materiałach węglowo-mineralnych. Efekt taki obserwuje się również w  $T > 900^{\circ}$ C dla A2PS, który został otrzymany z surowców naturalnych (pestki śliwek). W przypadku wszystkich opisanych w pracy adsorbentów na uwagę zasługują bardzo niskie ilości wody desorbowanej w T < 120°C, co jest typowe dla nieutlenionych materiałów węglowych [**H9**].

Biorąc pod uwagę fakt, że matryca mineralna posiada małą powierzchnię właściwą (~7 m<sup>2</sup>/g), można przyjąć, że ilości depozytu węglowego w kompozytach są teoretycznie wystarczające, aby utworzyć kilkuwarstwowe ciągłe powłoki wokół cząstek mineralnych. Wyznaczone średnie grubości warstw węgla dla badanych kompozytów są jednak znacznie większe i wynoszą od 40 do 60 monowarstw, zakładając, że teoretyczna grubość monowarstwy węgla wynosi 0,335 nm [87], (odległości pomiędzy warstwami grafenowymi w graficie). Spowodowane to jest katalityczną aktywnością matrycy mineralnej, która prowadzi do tworzenia grubych warstw nanocząstek węglowych wokół aktywnych centrów powierzchniowych. To wskazuje, że nanowarstwy depozytów węglowych mogą całkowicie pokrywać powierzchnię materiału mineralnego i nie mają praktycznie wpływu na morfologię cząstek matrycy. Znajduje to potwierdzenie w widmach Ramana, których przebieg był charakterystyczny dla materiałów węglowych [**H9**].

# Analiza termiczna i kalorymetryczna układów biologicznych

Woda jako główny składnik obiektów biologicznych odgrywa bardzo ważną rolę w przebiegu procesów wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych. Wraz z rozpuszczonymi w niej związkami organicznymi i nieorganicznymi może przenikać do lub z komórek przez kanały membran lub razem z cząsteczkami białek transportowych (akwaporyn). Długość kanałów transmembranowych wynosi około kilku nanometrów, ale ich średnice są znacznie mniejsze. W takich przestrzeniach następują znaczące zmiany właściwości cieczy jako rozpuszczalnika (efekt ograniczonej przestrzeni), ponieważ jego aktywność i mobilność cząsteczkowa zmniejsza się w stosunku do tych cech dla cieczy objętościowej. Zmiany te zależą od zawartości wody, topologii i chemii otoczenia, obecności i zawartości substancji rozpuszczonych (sole, cukry, tłuszcze, aminokwasy, itp.), a także od temperatury [2,88]. Ograniczenie przestrzenne wewnątrz komórek i tkanek powoduje, że woda występuje w formie silnie związanej, z powodu tworzenia wiązań wodorowych z polarnymi grupami błon i białek transportowych lub pomiędzy sobą, ze względu na typowe zjawisko klasteryzacji [89,90]. W nanoporach materiałów hydrofobowych cząsteczki wody tworzą małe klastery od di- do pentamerów, a ciepło adsorpcji wody w takich układach wynosi mniej niż 15-30 kJ/mol [59]. Może to zwiększać wpływ cząsteczek organicznych (w szczególności posiadających fragmenty zarówno polarne jak i niepolarne) na zachowanie się wody w środowisku częściowo hydrofobowym [2]. Ze względu na znaczną zawartość wody w układach biologicznych, badanie właściwości wody związanej jest zagadnieniem trudnym. Dlatego do analizy zachowania się wody związanej w bio-obiektach pod wpływem zmian temperatury najbardziej odpowiednie są układy o małej i dobrze kontrolowanej zawartości wody.

W ramach wieloletniej współpracy z naukowcami z Instytutu Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy rozpoczęliśmy badania nad wpływem stopnia uwodnienia na międzyfazowe zachowanie się wody w różnych obiektach biologicznych, m. in. związanej z bakteriami kwasu mlekowego [H14], ziarnami kefiru [H19], tkanką kostną [H1]. Bakterie kwasu mlekowego (lactic acid bacteria, LAB) jak również komórki drożdży stosowane w przemyśle spożywczym mogą być przechowywane w stanie suchym po procesie liofilizacji [91,92]. Liofilizacja umożliwia zachowanie właściwości takich termicznie wrażliwych aktywnych składników jak białka lub mikroorganizmy [93]. Liofilizowane mikroorganizmy zawierają niewielkie ilości pozostałej wody wewnątrzkomórkowej. Dodanie do nich wody, roztworu cukru, mleka lub innych substancji odżywczych oraz wzrost temperatury do optymalnej prowadzi do odnowy aktywności bakteryjnej. Działanie wody lub innych substancji odżywczych w opisywanych procesach zależy od jej ilości, ponieważ przy małej zawartości wody związanej (ustrukturyzowanej) rozpuszczalność składników pokarmowych, jak również innych związków, jest niska [90,94]. Im silniejsze jest wiązanie wody międzyfazowej, tym słabsze jest jej działanie jako rozpuszczalnika. Należy ponadto zauważyć, że w zamrożonych zawiesinach komórkowych, podobnie do zawiesin biopolimerów i adsorbentów, w temperaturze  $T < 0^{\circ}$ C część wody pozostaje niezamrożona.

Przedmiotem badań opisanych w pracy [H14] był wpływ dodatku hydrofobowego żelu krzemionkowego oraz stopnia uwodnienia na międzyfazowe zachowanie się wody związanej z bakteriami kwasu mlekowego. Zagadnienie łaczenia krzemionek z żywymi komórkami związane jest z procesem mikroenkapsulacji wykorzystywanym do produkcji leków o działaniu przeciwbakteryjnym, preparatów o przedłużonym działaniu jak również past i maści stosowanych w leczeniu infekcji bakteryjnych [95]. Nanocząstki krzemionki wprowadzone do organizmu umożliwiają dodatkowo kontakt tkanek lub separację komórek oraz mogą wnikać do ich wnętrza. Zasadnicze znaczenie mają oddziaływania komórek i tkanek z nanocząstkami prostymi (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) lub odpowiednimi mieszaninami tych tlenków. Oddziaływania ścian komórek bakterii gram-dodatnich, takich jak LAB, z czystą krzemionką polegają na tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi i grupami protonoakceptorowymi lub protonodonorowymi obecnymi na powierzchni LAB. Pewien udział w wiązaniach krzemionka/LAB mają też siły van-der-Waalsa [90,94]. Mogą one wpływać na zachowanie się wody międzyfazowej. Warto zauważyć, że oddziaływanie krzemionki pirogenicznej jako indywidualnych nanocząstek rozproszonych w ośrodku wodnym może powodować niszczenie błon komórkowych [2]. Dlatego w opisanych badaniach [H14] wykorzystano żel krzemionkowy Sipernat 50 (S-50) modyfikowany chemicznie przy użyciu oktadecyldimetylchlorosilanu (S-50s). Do badań użyto liofilizowane bakterie kwasu mlekowego LAB (mieszanina Lactococcus lactis subsp., Actis Lactococcus lactis subsp., Diacetylactis Lactococcus lactis subsp., Cremoris Streptococcus salivarius subsp., Thermophilus) o zawartości wody poniżej 5%. Badania prowadzono dla próbek o różnym stopniu uwodnienia oraz różnej zawartości silanizowanej krzemionki S-50s. Procedurę przygotowania próbek i szczegółowy opis metod badawczych zawarto w pracy [H14 oraz H14<sub>ESI</sub>] (ESI – Electronic Supplementary Information).

Zastosowany żel krzemionkowy *Si-50s* charakteryzował się szerokim rozkładem porów z głównym udziałem mezo- i makroporów. Przeprowadzona analiza termiczna wykazała wysoki stopień silanizacji, o czym świadczy znaczna strata masy badanego materiału (ok. 15%) związana z eliminacją grup oktadecylosililowych przyłączonych do powierzchni *S-50s*. O hydrofobowym charakterze silanizowanego żelu S-50s świadczy również nieznaczna adsorpcja wody słabo związanej, desorbowanej do temperatury 200°C, w porównaniu do wyjściowej krzemionki S-50 [**H14**<sub>ESI</sub>].

W omawianej pracy [**H14**] do badania charakterystyk wody związanej z bakteriami kwasu mlekowego zastosowano wiele metod, m.in. <sup>1</sup>H NMR, FTIR, mikroskopię elektronową, a przede wszystkim interesującą mnie metodę kalorymetryczną. Termogramy DSC zamarzania wody i topnienia lodu rejestrowano w zakresie temperatur od -60 do +20°C. Pozwoliło to na ocenę form wody związanej w badanych układach, które charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością S-50s ( $C_{ss} = 0,3$ ; 0,4 i 0,5g/g) oraz różnym stopniem uwodnienia (h = od 0,1 do 0,7g/g). W wyniku przeprowadzonych badań DSC uzyskano termogramy, obrazujące efekty cieplne przemian fazowych zachodzących podczas chłodzenia/grzania badanych układów [**H14**]. Nieobecność wąskich egzoterm zamarzania i endoterm topnienia w temperaturze 0°C, charakterystycznych dla wody objętościowej wskazywała, że przy badanych stopniach nasycenia układów cała woda jest związana z LAB. Świadczą o tym egzo- i endotermy związane odpowiednio z zamarzaniem i topnieniem wody związanej, występujące w temperaturach poniżej 0°C. W przypadku badań bakterii wyjściowych LAB lub próbek z dodatkiem niewielkiej ilości wody (0,1 lub 0,2g/g) nie zaobserwowano wyraźnego przejścia fazowego wody. Wynika to z faktu, że przy takich stopniach hydratacji cała wewnątrzkomórkowa woda jest silnie związana (ustrukturyzowana) i nie tworzy krystalitów lodu, co oznacza, że po procesie zamarzania pozostaje on w formie bezpostaciowej (amorficznej).

Woda związana w komórkach LAB daje znacznie mniejsze efekty egzotermiczne podczas zamarzania niż woda objętościowa ( $\Delta H = 334$  J/g). Jest to związane z silnym oddziaływaniem związanej wody ze strukturami biologicznymi. Kształt analizowanych egzoterm zamarzania wody w LAB o zawartości wody 0,7 g/g i odpowiednie endotermy topnienia wskazują na obecność struktur o różnych rozmiarach, które charakteryzują się różnymi temperaturami zamarzania i topnienia, zgodnie z zależnością Gibbsa-Thomsona [2,20,88]. Omawiane tutaj badania wykazały również, że uwodnione bakterie kwasu mlekowego zachowują stabilność podczas kolejnych cykli zamarzania. Dodatkowych danych dostarczają badania przy wykorzystaniu <sup>1</sup>H NMR [H14], podczas których obserwowano zachowanie wody przy jeszcze większych stopniach uwodnienia. Pewną ilość wody pozakomórkowej (woda objętościowa,  $T_m = 0^{\circ}$ C) zarejestrowano dopiero przy stopniu uwodnienia h = 2g/g. Natomiast przy  $h \leq 1g/g$  prawie cała woda pozostaje jako wewnątrzkomórkowa.

Interesującym zagadnieniem było zbadanie, jak dodatek niepolarnego n-dekanu ( $T_{m,d} = -30,5$  do  $-29,2^{\circ}$ C) oraz silanizowanej krzemionki S-50s (hydrofobowa) wpłynie na strukturę wody w LAB. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że dodatek tych substancji wpływa zasadniczo na kształt rejestrowanych endoterm topnienia. Silne oddziaływania niepolarnego n-dekanu z LAB i hydrofobowym żelem krzemionkowym powodują obniżenie temperatury zamarzania dekanu i w związku z tym poszerzenie

endotermy jego topnienia. Wielkość obserwowanych efektów cieplnych zależy od historii próbki. Jeśli n-dekan jest dodany do wcześniej utartego LAB o uwodnieniu h = 0.5 g/g, całkowita wartość  $\Delta H$  wynosi 68,5 J/g. Jeśli natomiast próbka jest ucierana z dodanym n-dekanem, wówczas wartość  $\Delta H$  zmniejsza się, a przebieg termogramu ulega zmianie. Wiąże się to z przemieszczeniem przez cząsteczki n-dekanu wody związanej z LAB. Należy zauważyć, że zawartość wody w mieszaninie LAB/S-50s jest stosunkowo mała i jest to woda głównie wewnarzkomórkowa, związana z LAB a nie z S-50s. Wynika stąd, że dodatek silanizowanych mikrocząstek żelu krzemionkowego nie niszczy struktury bakterii i może być stosowany w procesie mikroenkapsulacji bakterii kwasu mlekowego [H14]. Otoczka krzemionkowa może wynosić od dziesiątek nanometrów (z nanokrzemionką niezaglomeryzowaną [2]) do kilkunastu mikronów (aglomeraty nanokrzemionki). Natomiast w przypadku mikrocząstek żelu krzemionkowego ( $d = 50\mu m$ ) bakterie kwasu mlekowego można rozpatrywać jako warstwę zaadsorbowaną na większych cząstkach krzemionki.

Jak już wspomniano wcześniej, woda zawarta w komórkach i bakteriach oraz pomiędzy nimi (woda objętościowa) może występować w formie silnie ustrukturyzowanej (związanej). Aktywność takich bioobiektów zależy zarówno od składu jak i ilości wody oraz jej organizacji. Dlatego też istotną rolę odgrywają: stan wody i jej zachowanie w czasie zmian temperatury, a także obecność innych składników odżywczych [96,97]. W pracy [**H19**] skupiono się na badaniach stanu wody w ziarnach kefiru przy wykorzystaniu analizy termicznej (TG) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Przed rozpoczęciem pomiarów DSC do próbek kefiru dodawano pewne ilości wody (h = 0.3; 0,5; 0,7 i 1g/g).

Analizę termiczną (TG/DTG) suszonych ziaren kefiru prowadzono w zakresie temperatur od 20 do 1000°C w atmosferze zarówno powietrza jak i azotu. W wyniku analizy otrzymano termogramy zawierające kilka charakterystycznych obszarów. Pierwszy z nich występujący w zakresie temperatur od 20 do 125°C odpowiada desorpcji objętościowej lub słabo związanej wody i innych składników o niskiej masie cząsteczkowej (np. CO<sub>2</sub>, alkohol, etc.). Drugi zakres (125-200°C) związany jest z desorpcją ustrukturyzowanej, silnie związanej wody i rozkładem części makrocząsteczek. Trzeci zakres (200-400°C) wskazujący na szybką utratę masy odpowiada odwodnieniu materiału biologicznego i rozkładowi makrocząsteczek biologicznych (na przykład polisacharydów, etc.). Analiza w temperaturze T > 400°Cw powietrzu oraz w atmosferze azotu wykazała znaczne różnice w przebiegu procesów (zróżnicowanie krzywych TG/DTG). Eksperymenty realizowane w atmosferze powietrza prowadzą do utleniania badanego materiału. Dlatego też strata masy w powietrzu do temperatury 1000°C jest bardzo wysoka (~93,4%), co oznacza, że w wysuszonych ziarnach kefiru składniki mineralne stanowią ok. ~ 6% wag. Natomiast zmiany zachodzące podczas ogrzewania w atmosferze azotu charakteryzują się całkowicie odmiennym przebiegiem; ubytek masy do temperatury 1000°C, bez dostępu tlenu wynosi około 70%, a zachodzące procesy zatrzymane są na etapie karbonizacji (czyli formowania cząstek węgla) [**H19**].

Badania DSC dostarczyły dodatkowych informacji na temat zachowań wody związanej w ziarnach kefiru. Przy minimalnej zawartości wody (h = 0.3g/g), w zakresie temperatur -10°C>T>0°C pojawiają się egzotermy zamarzania wody i niektórych związków organicznych o małej masie cząsteczkowej (cukry, itp.). Kształt uzyskanych termogramów staje się bardziej skomplikowany ze wzrostem zawartości wody. Wzrost ilości wody spowodował również reorganizację jej struktur podobnie jak to zostało zaobserwowane podczas badań bakterii kwasu mlekowego [H14]. Wystąpiły mianowicie zmiany w udziale słabo i silnie związanej wody (zaobserwowane też na podstawie badań <sup>1</sup>H NMR) oraz zmiany tekstury ziaren kefiru w nano- i mikro skali. Zaobserwowano wzrost udziału słabo związanej wody (termogramy DSC,  $T_{top} = 0^{\circ}$ C), a efekt cieplny topnienia lodu zwiększał się wraz ze wzrostem stopnia uwodnienia, chociaż pozostał znacznie niższy niż dla układu lód (forma heksagonalna)/woda objętościowa ( $H_f = 334 \text{ J/g}$ ) [H19]. Takie zjawisko może mieć kilka przyczyn. Po pierwsze, istnieje wiele stanów wody związanej, która zamarza w różnych temperaturach (np. topnienie kryształów lodu lub różnych struktur amorficznych zachodzi temperatur). Po drugie, energia oddziaływań woda/woda szerokim zakresie W i woda/biostruktury w ziarnach kefiru zdecydowanie się różnią. Dlatego całkowita przemiana fazowa lodu amorficznego, który może powstać wskutek przechłodzenia, do wody związanej wymaga mniejszej energii niż przemiana lodu heksagonalnego do wody objętościowej [H19].

Badania DSC prowadzono również przy użyciu niepolarnego n-dekanu [**H19**]. n-Dekan związany z suchymi ziarnami kefiru charakteryzuje się egzotermą zamarzania w temperaturze  $-34^{\circ}$ C, która jest niższa od tej dla n-dekanu objętościowego, ze względu na efekt ograniczenia przestrzennego. W przypadku mieszaniny wody i n-dekanu (dodanego do uwodnionej próbki h = 0,2 g/g) związanych w ziarnach kefiru, egzoterma zamarzania n-dekanu staje się szersza i przesunięta w kierunku wyższej temperatury. Ponieważ woda jest zlokalizowana w wąskich, pustych przestrzeniach, n-dekan nie może jej usunąć z wąskich przestrzeni (pik krystalizacji wody przy -3°C). Rejestrowane endotermy topnienia obejmują, oprócz piku dla n-dekanu, pewne inne efekty, spowodowane obecnością związków o małej masie cząsteczkowej (cukry, kwasy tłuszczowe, fosfolipidy, pozostałą wodę, etc.).

Całkowicie odmiennym, porowatym układem biologicznym jest tkanka kostna. Jest to materiał zawierający głównie hydroksyapatyt (HAP), stanowiący mineralny stelaż odpowiedzialny za wytrzymałość i twardość struktury oraz kolagen, odpowiedzialny za elastyczność. Kompozyt ten charakteryzuje się bardzo hierarchiczną strukturą. Dlatego zależność między strukturą mineralnej części tkanki kostnej i jej właściwościami mechanicznymi jest bardzo ścisła. Jest to jedna z najmniej uwodnionych tkanek w organizmie. Zwykle zawiera ona nie więcej niż 50% wag. wody, która zawarta jest przeważającej części w strukturach komórkowych i uwodnionych powłokach w makrocząsteczek biologicznych (głównie kolagen). Woda w tkance kostnej występuje przede wszystkim w formie związanej (tak zwana woda "strukturalna" lub "niezamarzająca"), z powodu silnych oddziaływań z makrocząsteczkami biologicznymi, błonami komórkowymi oraz grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni matrycy mineralnej. Stosunek zawartości części mineralnej do tkanki miękkiej kości może ulegać zmianie z powodu procesów związanych z wiekiem lub choroba. Badania prowadzone na szeroka skale [98-100] dowodzą, że zwapnienia kostne można traktować jako niejednorodności układu kolagenmineralny hydroksyapatyt-woda. Innymi słowy, stan wody związanej w chorej tkance kostnej może się zmieniać.

Jak już wspomniałam, woda zaadsorbowana w materiale porowatym wykazuje właściwości termodynamiczne znacznie różniące się od właściwości wody ciekłej. Odmienne właściwości fizykochemiczne wody wynikają z oddziaływań na granicy faz. W przypadku tkanki kostnej są to: granica faz ciało stałe/woda i powietrze/woda. Dodatkowo, "nietypowe" zachowanie wody w materiale porowatym (kości) może być związane z procesem kondensacji kapilarnej, powodującym zatrzymanie klasterów wody wewnątrz porowatych kanałów oraz silnymi oddziaływaniami między cząsteczkami wody i powierzchnią tkanki kostnej. Dowodem istnienia różnych form wody w strukturze tkanki kostnej są wyniki badań uzvskane metoda <sup>1</sup>H NMR wskazujące na zróżnicowane przesunięcia chemiczne dla wody [101-103]. W cytowanych pracach wykazano, że woda zawarta w tkance kostnej występuje w postaci słabo lub silnie asocjowanej, co odpowiada wodzie silnie lub słabo związanej. Stwierdzono także, że silnie zasocjowana woda tworzy większe struktury (nanodomeny) w szerszych porach niż woda słabo zasocjowana. Natomiast woda słabo zasocjowana tworzy klastery w węższych porach lub wolnych przestrzeniach. Średnia liczba wiązań wodorowych przypadających na cząsteczkę w układach silnie zasocjowanej wody wynosi 3-4, natomiast słabo zasocjowane cząsteczki wody tworzą jedno lub mniej niż jedno wiązanie wodorowe na

cząsteczkę lub, w otoczeniu hydrofobowym, przyjmują formę oddziaływań dyspersyjnych [104].

W badaniach opisanych w pracy [H1] podjęłam próbę zbadania struktury porowatej tkanki kostnej, zarówno zdrowej jak i zmienionej chorobowo, przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termicznej (TD, DTG i DTA). Podczas badań dysponowałam dwoma próbkami tkanek kostnych: zdrowej oraz zmienionej wskutek osteoporozy, które przed pomiarami DSC dodatkowo były w różnym stopniu nasycane wodą. Zastosowanie tej metody wykazało korelację pomiędzy rozmiarami porów i temperaturą zamarzania/topnienia zawartej w nich wody. Stwierdzono, że zwiększeniu wielkości porów towarzyszy wzrost temperatury zamarzania wody. Taki efekt był obserwowany w przypadku badania struktury kości dotkniętych osteoporozą. Choroba ta powoduje zmniejszenie masy kostnej, zwłaszcza delikatnych struktur kości beleczkowych, czego skutkiem jest poszerzenie wewnętrznych kanałów kości.

Należy podkreślić, że w badanych układach istnieją dwie granice faz: ciało stałe/woda i woda/powietrze. Biorąc pod uwagę fakt, że badałam tkanki kostne o różnym stopniu nasycenia wodą [H1], grubości jej warstw, a tym samym odległości granicy faz woda/powietrze od powierzchni tkanki kostnej były różne. W przypadku cienkiej warstwy wody silnie związanej (próbki wyjściowe) zarejestrowano obniżenie temperatury zamarzania wody w porównaniu do temperatury zamarzania kolejnych jej warstw, widoczne dla układów o zwiększającym się nasyceniu wodą, bardziej odległych od powierzchni tkanki kostnej. Im większa jest zawartość wody w porach tym temperatura zamarzania/topnienia jest bliższa  $(0^{\circ}C).$ temperaturze wody objętościowej Zaobserwowano przemiany również ustrukturyzowujący wpływ tworzonych kryształków lodu na zamarzanie warstewek wody silnie związanej [H1]. W przypadku próbek kości dodatkowo nasycanych wodą, kryształki powstającego lodu działają jak zarodki krystalizacyjne podczas zamarzania warstw wody znajdujących się bliżej powierzchni tkanki kostnej. Na termogramach zarejestrowanych dla próbek o znacznym nasyceniu wodą objawia się to brakiem piku zamarzania wody silnie związanej, który występuje na termogramie próbki wyjściowej. Jest to związane ze skłonnością do tworzenia klasterów wody przy wyższych stopniach uwodnienia [104].

Na podstawie badań analizy termicznej wykazano, że w procesie ogrzewania próbki kości cała woda ewakuowana jest z nich do  $T=150^{\circ}$ C, przy czym najintensywniejsze zmiany zachodzą w temperaturze ~100°C. Uzyskano asymetryczne termogramy, których przebieg wskazuje na wieloetapowość zachodzących procesów, związaną ze zróżnicowaną zawartością i strukturą wody. W zakresie temperatur 150 – 500°C występuje kolejna strata masy związana

z rozkładem lub destrukcją materii organicznej, zakończona spalaniem struktur kolagenowych i proteinowych. W tym zakresie temperatur następuje również ewakuacja wody krystalizacyjnej ze struktury hydroksyapatytu, chociaż efekt ten jest nieznaczny. Wyznaczone parametry kształtu pików DTA dodatkowo wskazują na wieloetapowość przebiegających procesów desorpcji wody. Jest to całkowicie zgodne z założeniami i wynikami uzyskanymi metodą DSC. Z kształtu pików DTA wynika, że proces spalania części organicznej kończy się w temperaturze około 550°C. Dla pozostałości mineralnej nie obserwujemy zmian masy pod wpływem temperatury, natomiast dalsze ogrzewanie próbek kości do 1000°C powoduje spiekanie hydroksyapatytu, co pociąga za sobą zmiany struktury jego powierzchni [105].

# Wnioski

Prezentowane badania obejmują szeroką gamę materiałów różniących się diametralnie między sobą właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: skład chemiczny, struktura porowata, tekstura, odporność termiczna i wiele innych. Uzyskane wyniki pozwoliły na zweryfikowanie i poszerzenie przydatności metod analizy termicznej i kalorymetrycznej do badania procesów adsorpcyjnych zachodzących na różnych układach porowatych, w tym także biologicznych. Odmienne zachowanie adsorbatów o różnym charakterze chemicznym na powierzchni badanych materiałów zostało wykorzystane do oceny ich właściwości.

Inny aspekt wykorzystania analizy termicznej pozwolił na ustalenie optymalnych warunków prowadzenia procesu karbonizacji w kierunku otrzymywania adsorbentów węglowych o pożądanych właściwościach.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zastosowanie metod analizy termicznej oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej do badań materiałów różnego pochodzenia pozwoliło rozszerzyć wiedzę o ich właściwościach (morfologia, struktura, chemia powierzchni) i mechanizmie badanych procesów. W cyklu prezentowanych prac były to materiały mineralne i węglowe, kompozyty węglowo-mineralne, a także układy biologiczne. Wykazano ogromną użyteczność i uniwersalność zastosowanych metod do badania szeroko pojętych właściwości i zachowania się wybranych materiałów w różnych warunkach i środowiskach. Wyniki uzyskane zastosowanymi metodami (nie tylko TG i DSC) wzajemnie się uzupełniają dając pełniejszy obraz niekiedy bardzo złożonych układów i zachodzących w nich procesów fizycznych i chemicznych. Jest to o tyle ważne, że

metody te obejmują swoim zakresem badania w obszarze zarówno niskich (DSC) jak i wysokich (TG) temperatur.

- 2. Modyfikacja hydrotermiczna materiałów krzemionkowych powoduje całkowitą przebudowę powierzchni i struktury porów. Badania DSC wykazały silne oddziaływania cząsteczek wody z hydrofilową powierzchnią krzemionki Si-60 powodując obniżenie temperatury topnienia lodu zawartego we wnętrzu porów w porównaniu z tą temperaturą dla lodu objętościowego (0°C). Modyfikacja HTT spowodowała zwiększenie rozmiarów porów, czego skutkiem było przesunięcie charakterystycznych temperatur przemian fazowych wody w kierunku wyższych temperatur w stosunku do parametrów obserwowanych dla Si-60.
- 3. Analiza termiczna w warunkach quasi-izotermicznych wykazała, że ze wzrostem zawartości TiO<sub>2</sub> w materiałach tytano-krzemionkowych (TMS) zwiększają się wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej ( $\Delta G_{\Sigma}$ ). Na podstawie termogramów DSC wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości TiO<sub>2</sub> woda zawarta w porach TSM ulega klasteryzacji przy coraz większych stopniach zapełnienia porów. Temperatura zamarzania wody silnie zależy od ich struktury porowatej adsorbentu. Ze względu na rozbudowaną strukturę porowatą badanych materiałów proces zamarzania wody ma przebieg wieloetapowy.
- 4. Zastosowanie analizy termicznej umożliwiło optymalizację warunków przebiegu procesu pirolizy żywic jonowymiennych. Istotnym było ustalenie optymalnej szybkości ogrzewania, w której uzyska się maksymalną ilość karbonizatu o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Termiczny rozkład usieciowanych polimerów może być rozważany jako proces uporządkowania struktury, któremu towarzyszy kondensacja pierścieni i tworzenie złożonych makromolekuł o strukturze pierścieni policyklicznych. Te reakcje zachodzą poprzez dekompozycję i usuwanie grup funkcyjnych. Wykazano, że procesy te zależą od temperatury pirolizy i rodzaju przyłączonego kationu. W nieodpowiednich warunkach próbka może ulec niemalże całkowitej gazyfikacji lub możemy otrzymać bezkształtną masę karbonizatu, co dyskwalifikuje taki produkt jako surowiec do produkcji efektywnych adsorbentów węglowych.
- 5. Tekstura węgli domieszkowanych cynkiem (w formie ZnO) lub niklem (w formie metalicznego niklu) silnie zależy od zawartości katalizatora. Zwiększenie zawartości metalu powoduje zmniejszenie stabilności termicznej węgla. Można to wytłumaczyć tworzeniem się gęstszych struktur węgla o zmniejszonej odporności termicznej wokół cząstek metalicznych.

- 6. Analiza termiczna syntetycznych węgli aktywnych o różnym stopniu aktywacji wykazała, że wskutek zwiększenia stopnia wypału następuje uporządkowanie struktur węglowych, czego konsekwencją jest większa stabilność termiczna węgla. Równocześnie jednak zbyt długotrwałe utlenianie (aktywacja) powoduje, że jego odporność termiczna zmniejsza się. Ponadto wykazano, że ze wzrostem stopnia wypału zmniejsza się hydrofilowy charakter powierzchni. Powodem tego jest zmniejszanie ilości tlenowych grup funkcyjnych podczas procesu aktywacji. To tłumaczy słabe wypełnianie się porów wodą, a także silniejsze oddziaływania AC z niepolarnym n-dekanem lub słabo polarnym 1-dekanolem niż z polarną wodą oraz wyjaśnia wysoką sprawność AC w adsorpcji związków organicznych z wody, ponieważ mogą one łatwo wyprzeć wodę z porów.
- 7. *Utlenianie syntetycznych węgli aktywnych przy użyciu HNO*<sub>3</sub> o wzrastającym stężeniu spowodowało systematyczne zmniejszanie odporności termicznej otrzymanych węgli, co świadczy o skutecznym utlenieniu powierzchni AC i tworzeniu wzrastającej ilości powierzchniowych grup tlenowych.
- 8. Stopniowy wzrost zawartości depozytu węglowego w karbosilach powoduje ograniczenie adsorpcji wody. Jest to związane z sukcesywnym zmniejszaniem objętości i rozmiarów porów wskutek odkładania depozytu węglowego z równoczesnym zmniejszaniem hydrofilowego jej charakteru z powodu ekranowania grup hydroksylowych podłoża krzemionkowego przez ten depozyt.
- 9. Depozyt węglowy odłożony na matrycy mineralnej działa ekranująco i blokuje dostęp czynnika modyfikującego do podłoża mineralnego podczas obróbki hydrotermicznej lub solwotermalnej. Wykazano, że zmiany parametrów strukturalnych karbosili poddanych modyfikacji HTT są znacznie słabsze, niż obserwowane zmiany dla wyjściowego żelu krzemionkowego. Z powodu intensywnej blokady powierzchni wyjściowej krzemionki przez depozyt węglowy przed działaniem cząsteczek wody podczas obróbki hydrotermicznej wielkość omawianych zmian jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości depozytu.
- 10. Stosując termoporometrię DSC wykazano, że karbosile (CS) domieszkowane Ni charakteryzują się złożoną morfologią i topografią powierzchni. Jest to związane z występowaniem w badanych materiałach porów o zróżnicowanych rozmiarach a także z obecnością powierzchniowych grup hydroksylowych oraz dodatkowych centrów aktywnych w postaci krystalitów niklu. Na mozaikowej powierzchni karbosili domieszkowanych jonami niklu ciecze nie tworzą ciągłej warstwy lecz adsorbują się

w formie klasterów o różnej wielkości na polarnej (woda i 1-dekanol) lub niepolarnej (1-dekanol i n-dekan) części CS.

- 11. Mechanochemiczna obróbka pirogenicznej krzemionki powoduje intensywne zmiany w organizacji jej cząstek wtórnych tworząc tzw. zagęszczoną krzemionkę (Densil) i prowadząc do powstania agregatów nanocząstek i ich skupisk (aglomeratów). W przypadku Densilu reakcje z udziałem powierzchniowych grup hydroksylowych i związanej wody podczas oddziaływań z zaadsorbowanymi cząsteczkami glukozy mogą wystąpić przy niższej energii aktywacji niż przy wykorzystaniu A-300.
- 12. Wykazano, że w procesie tworzenia *materiału kompozytowego C/Fe<sub>x</sub>/SiO*<sub>2</sub>, dodatek nanokrzemionki do FF/Fe(acac)<sub>3</sub> przed pirolizą silnie wpływa na charakterystyki otrzymanych karbonizatów. Po dodaniu nanokrzemionki wielkość ich cząstek znacznie się zmniejsza. Wynika to z tworzenia wielu zarodków nowych faz na łatwo dostępnej powierzchni krzemionki. Kompozyt tworzony w procesie pirolizy zawiera kilka faz, m.in. grafitopodobne warstwy węglowe, metaliczne żelazo, węglik żelaza i krzemiany, a także krzemionkę zawierającą część fazy krystalicznej.
- 13. Depozyt węglowy powstały na bazie *materiałów odpadowych* występuje w formie drobnych cząstek charakteryzujących się małą stabilnością termiczną. Wzrost ilości depozytu węglowego powoduje obniżenie jego stabilności termicznej ze względu na zwiększoną porowatość i zmniejszenie gęstości warstw węglowych oddalonych od matrycy mineralnej. Ponadto, reakcje utleniania mogą być katalizowane przez matrycę mineralną, co skutkuje dodatkowym zmniejszeniem stabilności termicznej.
- 14. Wykazano, że w *układach biologicznych* istnieją różne typy wody wewnątrzi pozakomórkowej:
  - silnie związana woda wewnątrzkomórkowa zamarzająca w  $T < \sim -10^{\circ}$ C,
  - słabo związana woda wewnątrz- i zewnątrzkomórkowa zamarzająca w zakresie temperatur ~  $-10 < T < 0^{\circ}$ C,
  - zewnątrzkomórkowa woda objętościowa, która nie oddziałuje z bakteriami, komórkami i makrocząsteczkami ( $T_{\rm f} = 0^{\rm o}$ C).
- 15. Podczas badań *bakterii kwasu mlekowego* (LAB) oraz *ziaren kefiru* obserwowano obecność wody w różnych formach. Stwierdzono, że stan wody zależy od jej zawartości, obecności dodatkowych składników i temperatury. Przy niskich stopniach hydratacji cała wewnątrzkomórkowa woda jest silnie związana (ustrukturyzowana) i nie może tworzyć krystalitów lodu, co oznacza, że po procesie zamarzania pozostaje w formie amorficznej. Badania wykazały, że LAB zachowują stabilność podczas kolejnych cykli wymrażania,

umożliwiając zachowanie aktywności bakterii po procesie liofilizacji. Dodatek silanizowanych mikrocząstek żelu krzemionkowego nie niszczy struktury bakterii i może być stosowany w procesie mikroenkapsulacji bakterii kwasu mlekowego.

- 16. Badania DSC ziaren kefiru wskazują, że wzrost zawartości w nich wody powoduje reorganizację jej struktur i zmiany w udziale słabo i silnie związanej wody. Zaobserwowano znacznie niższy efekt cieplny topnienia lodu w ziarnach kefiru niż dla układu lód (forma heksagonalna)/woda objętościowa. Takie zjawisko jest spowodowane istnieniem wielu form wody związanej, która zamarza w różnych temperaturach, a także zróżnicowaniem energii oddziaływań woda/woda i woda/biostruktury w ziarnach kefiru.
- 17. Zastosowanie metody *DSC* do *badań tkanek kostnych zdrowych i dotkniętych osteoporozą* wykazało silną korelację pomiędzy rozmiarami porów i temperaturą zamarzania/topnienia zawartej w nich wody. Badania TG wykazały wieloetapowość zachodzących procesów, związaną ze zróżnicowaną strukturą tkanki kostnej i zawartością obecnej w niej wody.

#### 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W 1984 roku zakończyłam naukę w V Liceum Ogólnokształcącym w Lublinie i rozpoczęłam studia na *Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii* na kierunku *Chemia* Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 1989 roku ukończyłam studia obroną pracy magisterskiej, którą realizowałam pod kierunkiem Prof. dr hab. Jerzego Matysika. Po rocznej przerwie poświęconej wychowaniu syna, 1 listopada 1990 roku podjęłam pracę w Zakładzie Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania (obecnie Zakład Metod Chromatograficznych) Wydziału Chemii UMCS w Lublinie. Zostałam zatrudniona jako pracownik naukowo-dydaktyczny na stanowisku asystenta w Zespole Prof. dr hab. Romana Lebody. W roku 1999 obroniłam pracę doktorską i zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta, na którym pracuję do dnia dzisiejszego.

Od lutego 2007r. do października 2009r. moja działalność naukowa i dydaktyczna była praktycznie zawieszona z powodu ciężkiej choroby.

Obecnie mój dorobek naukowy składa się z 87 oryginalnych publikacji, w większości wydrukowanych w czasopismach zagranicznych oraz 79 wystąpień prezentowanych w formie posterów i 5 w formie wykładów na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych (Zał. 3a).

Osiągnięcia naukowo-badawcze *nieobjęte* monotematycznym cyklem publikacji, który stanowi podstawę niniejszego postępowania habilitacyjnego, zostały skrótowo przedstawione poniżej. Osiągnięcia te podzieliłam na:

- ✓ badania prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (publikacje a1 a19 przedstawione w Załączniku 3a) oraz
- ✓ badania prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (publikacje b1 b44 zebrane w Załączniku 3a).

#### 6.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych (1990-1999)

Pierwsze problemy badawcze, którymi się zajmowałam dotyczyły sposobów przygotowania próbek wody i metod zatężania lotnych zanieczyszczeń wód pod kątem ich analizy z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Badania dotyczyły szczególnie THM-ów i innych chlorowcopochodnych związków organicznych oraz substancji ropopochodnych, wzbogacanych przed pomiarami GC przy wykorzystaniu metody SPE (ekstrakcja do fazy

stałej) oraz przystawki *Purge and Trap*. Na podstawie przeprowadzonych badań powstały publikacje [**a1-a3, a5, a17**].

Równocześnie brałam udział w realizacji zadań badawczych w ramach działalności statutowej i tzw. badań własnych oraz grantów, w których byłam wykonawca badź głównym wykonawcą. Główny kierunek badań dotyczył preparatyki i modyfikacji strukturalnych i powierzchniowych właściwości adsorbentów weglowo-krzemionkowych, tzw. karbosili. Atrakcyjność tych materiałów wynika z tego, że łączą one w sobie właściwości polarnych matryc nieorganicznych z właściwościami niepolarnych adsorbentów węglowych. Zalety karbosili zostały opisane w merytorycznej części Autoreferatu. Ten kierunek naukowy był i jest nadal przeze mnie realizowany. Prowadzone badania dotyczyły preparatyki i badania struktury, morfologii i topografii karbosili na bazie żeli krzemionkowych z zastosowaniem jako materii weglotwórczej różnych substancji organicznych: heptanol, oktanol i antracen [a4], CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [a4, a10, a13, a14, a16], alkohol benzylowy [a14], alkohol fenylowy [a13, a19]. W pracach tych szczegółowo opisano warunki syntezy karbosili, a także różnorodne sposoby ich modyfikacji hydrotermicznej prowadzonej zarówno w klasycznym autoklawie jak i w reaktorze fluidalnym. W związku z tym powstały również prace przeglądowe na temat złożonych adsorbentów weglowo-krzemionkowych [a15], a także wpływu modyfikacji hydrotermicznej na strukturę porowatą i krystaliczną [a8] oraz skład fazowy i właściwości mechaniczne [a9] złożonych adsorbentów i katalizatorów. W tym czasie brałam także udział w badaniach nad charakterystyka modyfikowanych krzemionek. Wyniki tych badań opublikowane zostały w pracach [a6] i [a7].

W 1998r. odbyłam miesięczny staż w Laboratoire Environnment et Mineralurgie CNRS w Nancy (Francja). Wyjazd ten zaowocował intensywną współpracą, w tym wspólnym projektem Polonium, dzięki któremu miałam możliwość uczestniczenia w realizacji badań wykorzystanych do oszacowania niejednorodności energetycznej karbosili przy użyciu nowoczesnego podejścia teoretycznego i eksperymentalnego. Rezultatem kilkuletniej współpracy było 5 wspólnych publikacji, dwie z nich ukazały się przed obroną doktoratu [a12] i [a16], natomiast trzy zrealizowano po doktoracie [b2, b7, b13].

W 1999 roku, we współpracy z naukowcami z Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii w Warszawie, Narodowej Akademii Nauk Ukrainy oraz Instytutu Katalizy w Nowosybirsku (Rosja) powstała pierwsza [**a18**] z cyklu prac dotyczących badań prowadzonych pod kątem oceny fraktalności depozytu węglowego oraz niejednorodności energetycznej karbosili. Współpraca ta była kontynuowana również po uzyskaniu stopnia doktora [**b1**, **b6**, **b8**, **b11**, **b18**]. W omawianym okresie czasu powstała również przeglądowa praca na temat materiałów węglowych stosowanych jako adsorbenty w chromatografii cieczowej [**a11**].

#### 6.2. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych (od roku 2000)

Szeroka współpraca Prof. dr hab. Romana Lebody z wieloma naukowcami z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (Kijów), Rosyjskiej Akademii Nauk (Nowosybirsk), Uniwersytetami w Użgorodzie i Lwowie i wieloma innymi ośrodkami naukowymi, w której brałam udział, zaowocowała wieloma publikacjami zawierających szereg nowych informacji właściwościach (struktura warstwy powierzchniowej, morfologia, właściwości 0 energetyczne, itp.) adsorbentów węglowo-mineralnych i innych. Po uzyskaniu stopnia doktora nadal kontynuowane były badania nad preparatyka i różnymi sposobami modyfikacji adsorbentów weglowo-krzemionkowych. Powstała przeglądowa praca [b3] dotycząca zastosowania chromatografii gazowej do badań heterogeniczności powierzchni ciał stałych, ze szczególnym uwzględnieniem metody odwróconej chromatografii gazowej (IGC) oraz rozdział w monografii dotyczący strukturalnych i adsorpcyjnych charakterystyk adsorbentów węglowo-mineralnych [b40]. Badano strukturę i właściwości energetyczne powierzchni adsorbentów węglowo-mineralnych otrzymanych przez pirolizę dichlorometanu [b4] oraz alkoholi n-heptylowego i benzylowego [b9]. Rozpoczęto również badania dotyczące zastosowania metody analizy termograwimetrycznej w warunkach quasi-izotermicznych do oceny struktury warstw wody zaadsorbowanej na powierzchni karbosili (otrzymanych podczas pirolizy acetyloacetonu na żelu krzemionkowym) wyjściowych [**b10**] oraz modyfikowanych w warunkach hydrotermicznych [**b19**]. Interpretacja danych uzyskanych za pomocą metody termograwimetrycznej w warunkach quasi-izotermicznych okazała się doskonałym sposobem charakterystyki energetycznej i strukturalnej heterogeniczności powierzchni adsorbentów.

Badania właściwości karbosili prowadzone były na szeroką skalę. Oprócz metod adsorpcyjnych (adsorpcja N<sub>2</sub>, [**b4**]) stosowane były również: EPR, SAXS, mikrokalorymetria [**b14**], spektroskopia <sup>1</sup>H NMR i metody numeryczne do oceny heterogeniczności powierzchni materiałów hybrydowych [**b15**], analiza termiczna i mikroskopowa (TEM) karbosili modyfikowanych hydrotermiczne [**b16**], adsorpcja p-nitrofenolu [**b21**]. Ponadto prowadzone były badania wpływu siarki na powierzchniowe właściwości adsorbentów węglowo-mineralnych [**b26**]. Wyniki badań zaprezentowane w pracy [**b15**] uzyskano dla materiałów, podczas preparatyki których w charakterze prekursorów substancji węglowej zastosowane

zostały związki metaloorganiczne, tj. acetyloacetoniany metali przejściowych (Ti, Zr, Zn, Co, Ni, Cr). W ten sposób otrzymano nowe adsorbenty węglowo-krzemionkowe o interesujących właściwościach, dające możliwość wykorzystania ich w różnych dziedzinach fizykochemii i techniki.

Poza intensywnymi badaniami karbosili, brałam również udział w realizacji innych tematów badawczych. Wspólnie z naukowcami z Uniwersytetu w Użgorodzie zajmowaliśmy się możliwościami wykorzystania naturalnego klinoptylolitu do adsorpcji jonów metali ciężkich [**b5**]. Wyniki badań sorpcji  $Zn^{2+}$  i  $Sr^{2+}$  w obecności witaminy B<sub>1</sub> wskazują, że takie materiały mogą być wykorzystane do izolacji metali ciężkich w organizmie ludzkim bez równoczesnych strat witaminy B<sub>1</sub>. Dodatkowo stwierdzono, że wymiana nieaktywnych jonów wapnia w naturalnym zeolicie na bardziej mobilne jony K<sup>+</sup> lub NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a także częściowe usunięcie tlenku glinu z zeolitu prowadzi do znacznego zwiększenia zdolności adsorpcyjnych modyfikowanych zeolitów w stosunku do jonów ołowiu(II). Wyniki tych badań przedstawiono w pracy [**b12**].

Innym zakresem badań w których uczestniczyłam były próby utylizacji odpadów z przemysłu spożywczego w kierunku wytwarzania adsorbentów węglowo-mineralnych. Wykorzystanie ziemi bielącej zużytej w procesie oczyszczania soku jabłkowego pozwoliło na otrzymanie adsorbentów o dobrych właściwościach adsorpcyjnych w stosunki do zanieczyszczeń organicznych [b17]. W dalszych badaniach, opisanych w pracach [b23, b25, **b38**, **b39**], jako materiały wyjściowe wykorzystano naturalny bentonit zużyty w procesie bielenia oleju roślinnego oraz naturalny pałygorskit otrzymany jako odpad po procesie oczyszczania parafiny. Wykazano, że metoda zweglania substancji organicznych (zawartych w materiałach odpadowych) z dodatkiem par CCl<sub>4</sub> istotnie wpływa na ilość otrzymanego depozytu węglowego oraz na jego morfologię i topografię. W trakcie takiego procesu zachodzą równolegle procesy sieciowania i kondensacji substancji organicznych, nawęglanie materiału, modyfikacja struktury porowatej i właściwości kwasowych matrycy mineralnej oraz usuwanie chlorków metali. Zastosowana metoda pozwoliła na otrzymanie nowych materiałów z dowolnego materiału odpadowego, w tym również zużytych odczynników chemicznych, zawierającego zanieczyszczenia właściwościach chemicznych 0 węglowodorów i/lub ich pochodnych.

Jako surowce do produkcji adsorbentów węglowo-mineralnych wykorzystano również osady ściekowe po procesie fermentacji oraz po fermentacji połączonej z flokulacją i odwodnieniem na prasie [**b41**]. Wykorzystane materiały, po procesie pirolizy i aktywacji parą wodną, zawierały od kilkunastu do ponad 30% depozytu węglowego. Charakteryzowały

się one dużą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do 2,4,6-trichlorofenolu i organicznych związków siarki zawartych w oleju napędowym. Efektywność usuwania związków siarki była tak duża, że oczyszczony olej napędowy spełniał wymogi stawiane dla paliw ciekłych.

Prowadzone były również badania nad wykorzystaniem innych surowców naturalnych różnego pochodzeniu, tj. ze słomy pszenicy, wierzby energetycznej, miskanta oraz łupin orzecha włoskiego, do otrzymania węgli aktywnych o dobrych właściwościach strukturalnych i adsorpcyjnych [**b35, b42, b44**]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wykorzystane naturalne odpady stanowią dobry materiał do produkcji biowęgli. Zastosowanie procedur aktywacji wyjściowych biowęgli przy użyciu przegrzanej pary wodnej (zarówno w reaktorze fluidalnym jak i mikrofalowym) lub CO<sub>2</sub> jako czynników modyfikujących okazało się bardzo skutecznym sposobem rozwijania struktury porowatej, dzięki czemu możliwe było zastosowanie tych materiałów do adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu. Substancja ta, jak wiadomo, jest wykorzystywana m. in. jako środek grzybo- i chwasto- i insektobójczy. Jako składnik ścieków, stanowi ona poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Inne materiały odpadowe wykorzystane do preparatyki węgli aktywnych to syntetyczne żywice jonowymienne: IR-120, IRA-68, IRA-402, IRC-84 oraz Duolite C20 [**b22**]. Zastosowanie takich żywic pozwoliło na otrzymanie węgli aktywnych o złożonej teksturze (charakteryzującej się dobrze rozwiniętą mikro- i mezoporowatością) i powierzchni zawierającej różnorodne grupy funkcyjne, zdolne do oddziaływań specyficznych (fenolowe, karboksylowe i laktonowe) i niespecyficznych (płaszczyzny grafitowe). Stwierdzono ponadto, że poddawanie węgli syntetycznych działaniu bardzo niskich temperatur zasadniczo zmienia ich strukturę porowatą, zwiększając pole powierzchni właściwej i porowatość. Zmiany charakterystyk strukturalnych pod wpływem wymrażania porowatych polimerów zwilżonych wodą lub acetonem wykazały zwiększenie objętości porów i pola powierzchni o ok. 16% ( $V_p$ ) i 8% ( $S_{BET}$ ) [**b24**].

Węgle aktywne wytwarzano także na bazie syntetycznego kopolimeru dimetakrylanu 4,4'difenylosulfonowego [**b20**]. Zastosowana metoda syntezy polimeru umożliwia równoczesną modyfikację struktury i ścisłą kontrolę ilości różnych grup funkcyjnych wprowadzanych w jego strukturę. Piroliza w obecności jonów Fe<sup>3+</sup> jako katalizatora i zastosowanie zróżnicowanych procedur aktywacji karbonizatów i modyfikacji struktury porowatej pozwoliły na zbadanie wpływu warunków preparatyki i modyfikacji na właściwości strukturalne otrzymanych węgli aktywnych. Wyprodukowano materiały w postaci granulek o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i rozwiniętej strukturze porowatej.

Chemiczna modyfikacja krzemionki i jej wpływ na strukturę porowatą otrzymanych materiałów były głównymi zagadnieniami analizowanymi i opisanymi w pracach [b29] i [**b30**]. Zmiany struktury porowatej żelu krzemionkowego uzyskano poprzez ich chemiczna modyfikację w różnych warunkach, tj. w warunkach solwotermalnych (w wysokiej temperaturze i ciśnieniu reagentów, przy użyciu innych rozpuszczalników niż woda), jak również poprzez chemisorpcję cieczy o zróżnicowanym charakterze chemicznym (w fazie gazowej lub ciekłej, bez nadciśnienia). Pole powierzchni wyjściowej oraz modyfikowanej krzemionki można wyznaczyć zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie, jednak w wielu przypadkach otrzymane wartości różnią się znacznie. Dlatego w pracy [**b29**] zaproponowano metodę wyznaczania S<sub>BET</sub> materiałów porowatych, uwzględniającą wpływ transferu masy krzemionki podczas modyfikacji w łagodnych oraz drastycznych (solwotermalnych) warunkach. Modyfikacje krzemionki prowadzono także przy wykorzystaniu polikwasu wolframowo-fosforowego [b30]. Wykorzystanie do modyfikacji tego typu związku umożliwia wykreowanie w otrzymanym materiale właściwości redukująco-utleniających, co wskazuje na możliwość ich stosowania w procesach katalitycznego utleniania związków organicznych. Korzystne właściwości otrzymanych materiałów [b30] wskazują na możliwość ich wykorzystania w procesach adsorpcji, wymiany jonowej oraz w licznych reakcjach katalitycznych prowadzonych w fazie ciekłej lub gazowej.

Dzięki stałej współpracy z naukowcami z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (NANU) w Kijowie możliwe stało się zastosowanie nowoczesnych metod badawczych, nie stosowanych dotychczas przez nas, w charakteryzowaniu różnego typu materiałów. Istota problemu wynikła z potrzeby poznania charakterystyk struktur miękkich oraz naturalnych bio-obiektów, takich jak komórki, tkanki, nasiona i wiele innych, ponieważ wstępna obróbka (np. ogrzewanie, odgazowanie i odwodnienie) zwykle stosowana w standardowych badaniach zdecydowanie adsorpcyjnych, zmienia strukture takich materiałów. Usuniecie ustrukturyzowanej wewnątrzcząsteczkowej i wewnątrztkankowej wody może prowadzić do denaturacji i uszkodzenia badanych układów biologicznych. Z drugiej strony, charakterystyka tych materiałów pod kątem struktury związanej wody może być prowadzona bez jej usuwania i, w związku z tym, bez zmian strukturalnych materiałów, z wykorzystaniem nieniszczących metod krioporometrycznych. Pozwalają one na oszacowanie rozkładu wielkości porów (PSDs) na podstawie określonego zachowania cieczy w porach. Metody krioporometryczne: <sup>1</sup>H NMR i DSC wykorzystano do badań takich układów jak krzemionka pirogeniczna A-300 i układy biologiczne: fibrynogen osocza ludzkiego, komórki drożdży, nasiona pszenicy i ludzka tkanka kostna [b27] oraz krzemionki (a) Si-40, Si-100, (b) MCM-41, MCM-48

i SBA-15 i (c) krzemionka pirogeniczna A-300 w postaci suchej i zwilżonej [**b28**]. Udowodniono skuteczność stosowanych metod w ocenie form ustrukturyzowanej wody zawartej w sztywnych strukturach materiałów porowatych oraz w układach biologicznych.

Dalsze etapy badań dotyczyły tzw. efektu ograniczonej przestrzeni w tworzeniu heterogenicznych obszarów cieczy na granicy różnych faz [**b31**]. Wykazano, że woda i stężone roztwory kwasów (HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) lub H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na granicy faz nanokrzemionek i wielowarstwowych tlenków grafenu (MLGO) występują w postaci klasterów. Dodatek niepolarnego (CCl<sub>4</sub>) lub słabo polarnego (CDCl<sub>3</sub>) medium powoduje powstawanie nanoobszarów i klasterów o kilku typach i rozmiarach, różniących się zawartością wody i dodanego medium. To zróżnicowanie związane jest z efektem ograniczenia cieczy w wąskich porach (pustych przestrzeniach) pomiędzy sąsiadującymi nanocząstkami. Wykazano ponadto, że tworzenie kryształów lodu podczas zamrażania zawiesin badanych materiałów zmienia ich strukturę. Uzyskane wyniki są istotne dla głębszego wglądu w mechanizm międzyfazowych zachowań roztworów w układach o zróżnicowanej porowatości. Podobne badania przeprowadzono wykorzystując żywicę rezorcynowoformaldehydową [**b32**] a także fuleryt C60/C70 i wielościenne nanorurki węglowe [**b37**].

W pracy [**b33**] przedstawiono wyniki badań nad wpływem wysokociśnieniowej metody kriożelacji indywidualnych i złożonych nieorganicznych nanotlenków na ich skład i właściwości strukturalne i teksturalne.

Moja współpraca naukowa rozwijała się także w innych kierunkach. We współpracy z naukowcami z Politechniki Warszawskiej brałam udział w badaniach dotyczących efektywności sorpcji wybuchowych nitroamin na wybranych karbosilach i modyfikowanych krzemionkach [b34]. Natomiast współpraca z naukowcami z Instytutu Fizyki UMCS oraz Słowackiej Akademii Nauk zaowocowała badaniami dynamiki ruchów molekularnych w n-tridekanie [b36]. Wyniki badań z wykorzystaniem metody PALS przy użyciu próbnika jakim jest orto-pozyt potwierdzono wynikami badań ESR pomiarów materii wykorzystaniem rodnika 2,2,6,6 tetrametylo-1-piperydynyloksylowego z (TEMPO) pozwalającego na badanie dynamiki układu oraz wynikami DSC, którymi określono temperatury przemian fazowych między fazami, w których występuje n-tridekan (krystalicznej, rotacyjnej oraz w fazie ciekłej). Ponadto, wspólnie z pracownikami Uniwersytetu Medycznego w Lublinie opublikowaliśmy wyniki badań dotyczących zastosowania metod spektroskopowych do identyfikacji nowych n-(podstawionych-tioureido) aminobicyklo dikarboksyimidów [b43].

- 7. <u>Literatura uzupełniająca</u>
- 1. Everett D. H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K.S.W., Unger K.K., *Pure and Appl. Chem.*, 66(8) (1994)1739
- 2. Gun'ko V.M., Turov V.V., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena, CRC Press, Boca Raton, 2013
- 3. Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Waste Manage. 30(2010)504
- 4. Glushko V. P., Handbook of Thermodynamic Properties of Individual Substances Vol. 1. Nauka, Moscow, 1978
- 5. Turov V.V., Leboda R, Adv. Colloid Interface Sci., 79(1999)173
- 6. Turov V. V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Colloid Surface A, 181(2001)1
- Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Turov V.V., Kowalczyk P., Colloid Surf. A 221(2003)91
- 8. Iler R.K., The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979
- 9. Legrand A. P., The Surface Properties of Silicas, Ed.; Wiley: NewYork, 1998
- 10. Bergna H.E. (Ed): *The Colloidal Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington DC, 1994
- 11. Leboda R., Mendyk E., Tertykh V.A., Mater. Chem. Phys. 42(1995)7
- 12. Leboda R., Mendyk E., Gierak A., Tertykh V.A., Colloid Surf. A 105(1995)181
- 13. Leboda R., Mendyk E., Gierak A., Tertykh V.A., Colloid Surf. A 105(1995)191
- 14. Leboda R., Mendyk E., Tertykh V.A., Mater. Chem. Phys. 43(1996)53
- 15. Leboda R., Tertykh V.A., Sidorchuk V.V., Skubiszewska-Zięba J., Colloids Surf. A 135(1998)253
- 16. Skubiszewska-Zięba J., Adsorption 14(2008)695
- 17. Skubiszewska-Zięba J., Adsorption 16(2010)485
- 18. Ishikiriyama K., Todoki M., J. Colloid Interface Sci., 170(1995)92
- 19. Ishikiriyama K., Todoki M., J. Colloid Interface Sci., 171(1995)103
- 20. Landry M. R., *Thermochim. Acta* 433(2005)27
- 21. Yamamoto T., Endo A., Inagi Y., Ohmori T., Nakaiwa M., J. Colloid Interface Sci., 284(2005)614
- 22. Endo A., Yamamoto T., Inagi Y., Iwakabe K., Ohmori T., J. Phys. Chem. C 112(2008)9034
- 23. Riikonen J., Salonen J., Lehto V-P., J Therm Anal Calorim, 105(2011)811
- 24. Brun M., Lallemand A., Quinson J., Eyraud C., *Thermochim Acta* 21(1977)59
- 25. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V., Adv. Colloid Interface Sci. 187-188(2013)1
- 26. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C., *Characterization and Chemical Modification* of the Silica Surface; Elsevier: Amsterdam, 1995
- 27. Blitz J.P., Gun'ko V.M., In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Hubbard, A. T., Ed.; Marcel Dekker: NewYork, 2002; pp 2939- 2950
- 28. Unger K. K. Porous Silica: Its Properties and Use in Column Liquid Chromatography, Elsevier, Amsterdam, 1995
- 29. Takei T.; Yamazaki A.; Watanabe T.; Chikazawa, M., J. Colloid Interface Sci. 188(1997) 409
- 30. Takei T.; Chikazawa M, J. Colloid Interface Sci. 208(1998)570
- 31. Tripp C.P., Kazmaier P., Hair M. L., Langmuir 12(1996)6407
- 32. Tsutsumi K., Takahashi H., Colloid Polym. Sci. 263(1985)506
- 33. Gun'ko V.M., Vedamuthu M.S., Henderson G.L., Blitz J.P., J. Colloid Interface Sci. 228(2000)157
- 34. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Nature 359(1992)710
- 35. Corma A., Chem. Rev., 97(1997)2373
- 36. Corma A., Kan Q., Navarro M.T., Perez-Pariente J., Rey F., Chem. Mater., 9(1997)2123
- 37. Yanishpolskii V. V., Pavlenko A. N., Tertykh V. A., Il'in V. G., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., J. Therm. Anal. Calorim., 62(2000)569
- 38. Corma A., Navarro M.T., Perez Pariente J., Chem. Commun., (1994)147
- 39. Reddy J.S., Sayari A., Appl. Catal. A: Gen., 128 (1995) 231
- 40. Koyano K. A., Tatsumi T., Microporous Mater., 10(1997)259
- 41. Nishide T., Tanaka T., Yabe T., J. Therm. Anal. Calorim. 90(2007)373

- 42. Cides da Silva L.C, Araujo G.L.B, Segismundo N.R., Moscardini E.F., Mercuri L.P., Cosentino I.C., Fantini M.C.A, Matos J.R. J. Therm. Anal. Calorim. 997(2009)701
- 43. Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., Active Carbon, Chichester: Ellis Horwood, 1991
- 44. Capelle A., de Vooys F., (Editors) *Activated carbons ... a fascinating materials.* Norit NV, The Netherlands, 1983
- 45. Thrower P. A., Ed., Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, 1994
- 46. Bansal R.C., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, Floryda, 2005
- 47. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F., Active Carbon, Dekker, New York, 1988
- 48. Skrabakova S., Matisova E., Onderovo M., Novak I., Berek D., Chem. Pap. 48(1994)169
- 49. Laszló K., Szucs A., Carbon 39(2001)1945
- 50. Biscoe, J., Warren, B. A., J. Appl. Phys. 13(1942)364
- 51. Wigmans T., *Carbon and coal gasification*. Figueiredo JL, editor. NATO, series E, applied sciences no 105. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers; 1986
- 52. Horikawa T., Hayashi J, Muroyama K., Carbon 40(2002)709
- 53. Nagawa H., Watanabe K., Harada Y., Miura K., Carbon 37(1999)1455
- 54. Fenelonov V.B., Porous Carbon, Nauka, Novosibirsk, 1995
- 55. Neffe A., Świątkowski A., Ziętek S., Michalovskij S.V., Puzij A.M., Przem Chem 70(1991)75
- 56. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Carbon 36(1998)45
- 57. Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Grzegorczyk W., Carbon 36(1998)417
- 58. Pekala R.W., Schaefer D.W., Macromolecules 26(1993)5487
- 59. Brennan, J.K., Bandosz, T.J., Thomson, K.T., and Gubbins, K.E., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 187–188(2001)539
- 60. Leboda R., J. Thermal Anal., 13 (1978) 213
- 61. Leboda R., Polish J. Chem., 52 (1978) 1479
- 62. Leboda R., Waksmundzki A., Chromatographia, 4 (1979) 207
- 63. Leboda R., Mater. Chem. Phys. 31(1992)243
- 64. Leboda R., Mater. Chem. Phys. 34(1993)123
- 65. Colin H., Guiochon, G., J. Chromatogr. 126(1976)43
- 66. Carrot J. P., Sing K.S. W., Colloids Surf. 21(1986)21
- 67. Kyotani T., Sonobe N., Tomita A., Nature 331(1988)331
- 68. Bandosz T., Jagiello J., Putyera K., Schwarz J. A., Langmuir 11(1995)3964
- 69. Martín-Jimeno F. J., Suárez-García F., Paredes J. I., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D., *Carbon* 81(2015)137
- 70. Leboda R., and Dabrowski A., *in* "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents" (A. Dabrowski and V. A. Tertykh, Eds.), Vol. 99, p. 115. Amsterdam, Elsevier, 1996
- 71. Lisovskii A.E., Aharoni C. Catal. Rev. Sci. Eng. 36(1994) 25
- 72. Warren B. E., Bodenstein P., Acta. Cryst., 18(1965) 282
- 73. Gierak A., Leboda R., Mater. Chem. Phys., 19(1988)503
- 74. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Turov V.V., Wang Z., Vasilenko A.P., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Mikhalovsky S.V., *J. Colloid Interface Sci.* 355(2011)300
- 75. Kao C.-Y., Chou K.-S., J. Power Sources 195(2010)2399
- 76. Chen X.-G., Lv S.-S., Zhang P.-P., Cheng J.-P., Liu S.-T., Ye Y., J. Magn. Magn. Mater. 324(2012)1745
- 77. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D., Chem. Mater. 8(1996)1770
- 78. Lin Y., Smith T.W., Alexandridis P., J. Dispers. Sci. Technol. 23(2002)539
- 79. Kuznetsov A.A., Pilippov V.I., Kuznetsov O.A., Gerlivanov V.G., Dobrinsky E.K., Malashin S.I., J. Magn. Magn. Mater. 194(1999)22
- 80. Hafeli U., Schutt W., Teller J., Zborowski M. (Eds.), Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Plenum Press, New York, 1996
- 81. Gun'ko V.M., Leboda R., in: A.T. Hubbard (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 864
- 82. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Rynkowski J., J. Colloid Interface Sci. 231(2000)13
- 83. Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K., Hayashi J., Muroyama K., Carbon 41(2003) 465

- Gun'ko V.M., Seledets O., Skubiszewska-Zięba J., Zarko V.I., Leboda R., Janusz W., 84. Chibowski S., Microporous Mesoporous Mater. 87(2005)133
- Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Chodorowski S., Pokrovskiy V.A., J. Colloid 85. Interface Sci., 259(2003)1
- Cumming K.A., Wojciechowski B.W., Catal. Rev.-Sci. Eng. 38(1996)101 86.
- Leboda R., Chemia Analityczna 25(1980)69 87.
- Mitchel J., Webber J.B.W., Strange J.H., Phys. Rep., 461(2008)461 88.
- Wiggins, P. 2008. Life depends upon two kinds of water. PLoS ONE 3:e1406(1-16). 89. doi:10.1371/journal. pone.0001406;
- Chaplin, M. (2015). Water structure and science. http://www.lsbu.ac.uk/water/ 90.
- Gaspar P., Carvalho A. L., Vinga S., Santos H., Neves A. R., Biotechnol. Adv., 31(2013)764 91.
- 92. Crowley S., Mahony J., van Sinderen D., Trends Food Sci. Technol., 33(2013)93
- Jennings T. A., Lyophilization: Introduction and Basic principles, Interpharm/CRC, Boca 93. Raton, 1999
- Henry F., Gaudillat M., Costa L.C., Lakkis F., Food Chem., 82(2003)29 94.
- Cruz J.C., Pfromm P.H., Rezac M.E., Process Biochem. 44(2009)62 95.
- 96. Goff H.D., Int. Dairy J. 7(1997)363
- Lucas T., Le Ray D., Barey P., Mariette F., Int. Dairy J., 15(2005)1225 97.
- Riikonen J., Salonen J., Lehto V.P., J. Therm. Anal. Calorim. 105(2011)823 98.
- Beau J., Webber W., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 56(2010)78 99..
- Hassenkam T., Fantner G.E., Cutroni J., Weaver J.C., Morse D.E., Hansma P.K., Bone 100. 35(2004)4
- 101. Gun'ko V.M., Turov V.V., Shpilko A.P., Leboda R., Jablonski M., Gorzelak M., Jagiello-Wojtowicz E., Colloid Surf. B. 53(2006)29
- Sastry P., Chandrsekaran A., Sundaraseelan J., Ramasastry M., Sreedhar R., Clin. Biochem. 40 102. (2007) 907
- 103. Wallace J.M., Bone 50(2012)420
- 104. Jablonski M., Gun'ko V.M., Golovan A.P., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Pluta R., Turov V.V., J.Colloid Interface Sci. 392(2013)446
- 105. Mostafa N.Y., Mater. Chem. Phys. 94(2005)333

Jublin, 24. ×1.2015 Baskove Charmas