

## Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska *Badania procesów adsorpcyjnych i przemian fazowych zachodzących w porach materiałów zróżnicowanych strukturalnie i chemicznie* stanowi cykl pięciu artykułów [D1-D5] i została przedstawiona w postaci autoreferatu. Celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, otrzymanie oraz analiza materiałów pod względem charakterystyk teksturalnych, morfologicznych i powierzchniowych oraz przebadanie wpływu ich właściwości na procesy adsorpcyjne i przemiany fazowe zachodzące w ograniczonych przestrzeniach porów.

Ze względu na bardzo szerokie wykorzystanie materiałów porowatych w technologii, nauce, ochronie środowiska, życiu codziennym prowadzi się badania nad otrzymywaniem nowych typów materiałów o właściwościach dopasowanych do konkretnych zastosowań. Z drugiej strony konkretne aplikacje wymagają szerszych badań nad procesami zachodzącymi w ograniczonych przestrzeniach porów, które mogą przebiegać odmiennie od procesów na powierzchniach płaskich i w fazach objętościowych. Z tego względu w literaturze naukowej tematyka dotycząca adsorbentów oraz procesów adsorpcyjnych jest szeroko reprezentowana. Stosunkowo nowy nurt badań dotyczy przemian fazowych zachodzących w mikro- i mezoporach, w tym procesów topnienia/krzepnięcia, co związane jest z wykorzystaniem materiałów porowatych w szerokich zakresach temperatury.

Problem zanieczyszczenia ścieków przemysłowych przez trudnorozpuszczalne w wodzie substancje organiczne (pochodne benzenu oraz syntetyczne barwniki, substancje niebezpieczne dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt) pogłębia się, dlatego istotnie jest poszukiwanie nowych rozwiązań w uzdatnianiu wód z tych trudnych do usunięcia substancji z układów wodnych. Aspekt ten jest tym bardziej istotny, że zasoby wodne na świecie wyczerpują się. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów oczyszczania wód i ścieków jest adsorpcja różnych substancji ze względu na prostotę jej zastosowania w porównaniu z innymi bardziej wymagającymi technikami oraz możliwość wyboru różnorodnych adsorbentów. Należy jednak podkreślić, że mimo iż na rynku dostępne są różne adsorbenty (zeolity, węgle, materiały krzemionkowe), nowe materiały o unikatowych właściwościach są stale poszukiwane i projektowane ze względu na ich zapotrzebowanie do specyficznych zastosowań (poszukiwane są adsorbenty efektywne, selektywne, odporne na działanie czynników chemicznych, fizycznych, czy biologicznych).

Kolejnym ważnym etapem pracy było badanie procesów topnienia/krzepnięcia w porach mezoporowatych węgli o zróżnicowanej chemii powierzchni. Ogólnie wiedza dotycząca procesów topnienia i krzepnięcia w porach jest istotna ze względu na możliwość jej wykorzystania do projektowania materiałów z praktycznym wykorzystaniem (adsorbenty, katalizatory, czy nanomateriały).

Szczególną uwagę zwrócono na możliwość użycia surowców naturalnych lub odpadów przemysłowych do syntezy materiałów ze względu na dbałość o środowisko naturalne.

W niniejszej rozprawie doktorskiej rozważono różne typy adsorbentów, które różniły się pod względem strukturalnym i chemicznym: organiczno-nieorganiczne materiały polimerowe na bazie dywinylobenzenu i trietoksywinylosilanu (adsorbenty **M1**), modyfikowane chemicznie i termicznie węgle aktywne (adsorbenty **M2**), organiczno-nieorganiczne materiały węglowe na bazie taniny i bentonitu (adsorbenty **M3**), organiczno-nieorganiczne materiały węglowe na bazie induliny i pyłu żelazowego (adsorbenty **M4**), oraz mezoporowate modyfikowane chemicznie i termicznie węgle (materiały **M5**).

W przypadku adsorbentów **M1**, **M3**, **M4** rozważono wpływ składu mieszaniny reakcyjnej natomiast dla adsorbentów **M2** wpływ zastosowanych modyfikacji na właściwości fizykochemiczne (teksturalne, morfologiczne, chemiczne) oraz adsorpcyjne. Otrzymane adsorbenty scharakteryzowano z wykorzystaniem szeregu metod badawczych: niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej, niskokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich, spektroskopii FT-IR/ATR, spektroskopii Ramana, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów, analizy termicznej sprzężonej ze spektrometrią mas. Właściwości adsorpcyjne otrzymanych materiałów względem pochodnych benzenu – fenolu, 4-nitrofenolu oraz nitrobenzenu lub barwnika (błękitu metylenowego), adsorbatów różniących się właściwościami (rozpuszczalnością/hydrofobowością, zdolnością do dysocjacji, wielkością cząsteczki, grupami funkcyjnymi), przebadano pod kątem analizy równowagi lub kinetyki adsorpcji.

Badane materiały wykazywały zróżnicowane fizykochemiczne właściwości (teksturalne, morfologiczne, chemiczne), które wpływały na efektywność adsorpcji. Otrzymano adsorbenty działające efektywnie i selektywnie w roztworach wodnych.

W pracy **D1** wykazano, że trietoksywinylosilan (TEVS) silnie rozwijał strukturę porowatą organiczno-nieorganicznych materiałów na bazie dywinylobenzenu (DVB). Ponadto, wykazano zróżnicowaną efektywność adsorpcji, która zależała od hydrofobowości adsorbentu (nitrobenzen>4-nitrofenol>fenol) dla wszystkich badanych układów (DVB:TEVS = 1:2, 1:1, 2:1). Badania kinetyki adsorpcji ujawniły wpływ takich czynników jak: właściwości

hydrofobowe adsorbentu i adsorbatu, strukturalne właściwości adsorbentu, pęcznienie polimeru, oddziaływanie adsorbent-adsorbat.

W pracy **D2** udowodniono, że materiały w zależności od zastosowanej modyfikacji chemicznej oraz termicznej różnią się właściwościami fizykochemicznymi (teksturą, morfologią, właściwościami kwasowo-zasadowymi, stabilnością termiczną). Wykazano, że efektywność adsorpcji zależała od hydrofobowych właściwości adsorbentu (nitrobenzen>4-nitrofenol>fenol) oraz hydrofobowości węgla. Zaobserwowano wydłużony czas dyfuzji dla próbek o najwyższej zawartości tlenowych grup funkcyjnych będący wynikiem oddziaływań cząsteczek adsorbentu z grupami tlenowymi na powierzchni węgla. Jednakże oddziaływania dyspersyjne pomiędzy elektronami  $\pi$  pierścienia aromatycznego adsorbentu a elektronami  $\pi$  warstw grafenowych adsorbentu przeważały.

W pracach **D3-D4** zbadano wpływ składu wyjściowej mieszaniny na właściwości fizykochemiczne pirolizowanych organiczno-nieorganicznych materiałów na bazie taniny i bentonitu bądź ligniny i magnetycznego pyłu żelazowego. Otrzymane organiczno-nieorganiczne materiały węglowe charakteryzowały się zróżnicowaną charakterystyką teksturalną, morfologiczną oraz adsorpcyjną. Wykazano wzrost zawartości mezoporów w całkowitej objętości porów wraz ze wzrostem udziału gliny lub magnetycznego komponentu. Większy udział mezoporów sprzyjał adsorpcji dużej cząsteczki barwnika – błękitu metylenowego. W pracy przedstawiono możliwości użycia naturalnych składników oraz odpadów przemysłowych (ochrona środowiska) do produkcji nowych typów adsorbentów.

W artykule **D5** potwierdzono skuteczność chemicznych oraz termicznych modyfikacji, które wpływały na procesy topnienia/krzepnięcia wody skondensowanej w porach. Zaobserwowano wprost proporcjonalną zależność pomiędzy właściwościami kwasowo-zasadowymi (stężeniem tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla) a przesunięciem w temperaturach topnienia wody zamkniętej w porach. Ponadto przeprowadzono analizę struktur lodu (odnotowano istnienie lodu o heksagonalnej, kubicznej i nieuporządkowanej strukturze).

Wyniki otrzymane w ramach realizacji rozprawy doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój badań nad otrzymywaniem i charakterystyką materiałów do zastosowań adsorpcyjnych oraz badań nad wpływem właściwości teksturalnych, a przede wszystkim powierzchniowych, na procesy topnienia/krzepnięcia w porach. Analiza tekstury, morfologii, chemii powierzchni, adsorpcji i stabilności termicznej jest istotna z fizykochemicznego punktu widzenia, jak i możliwych zastosowań materiałów w procesach, na przykład: oczyszczania, separacji, katalizy, magazynowania cieczy lub gazów, produkcji nanourządzeń,

w nowoczesnych dziedzinach przemysłu. Dalsze plany badawcze zostaną rozszerzone o nowe adsorbenty o złożonej budowie i specyficznej selektywności oraz będą skupione na procesach zachodzących w porach tych materiałów.

**Słowa kluczowe:** adsorbenty węglowe, adsorbenty nieorganiczno-organiczne, modyfikacje powierzchniowe, adsorpcja, topnienie/krzepnięcie wody w porach