

KINGA MLEKODAJ

Autoreferat pracy doktorskiej

**Badania porowatości
krystalicznych materiałów mikroporowatych
z zastosowaniem termodesorpcji węglowodorów**

**Praca wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod opieką promotorską dr hab. Wacława Makowskiego**



KRAKÓW 2014

Materiały porowate znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i codziennym życiu. Należą do nich zeolity, czyli mikroporowate krystaliczne glinokrzemiany, wykorzystywane jako przemysłowe adsorbenty i katalizatory. Inną intensywnie badaną grupą krystalicznych materiałów mikroporowatych są porowate sieci metaloorganiczne - MOF, które mogą znaleźć zastosowanie w roli adsorbentów do przechowywania gazów lub nośników do kontrolowanego dozowania leków.

Podstawowa charakterystyka materiałów porowatych obejmuje powierzchnię właściwą, objętość mikro i mezoporów oraz rozkład ich wielkości. Do wyznaczania tych parametrów najczęściej wykorzystywane są niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu lub argonu, których pomiary są czasochłonne oraz wymagają kosztownej i specjalistycznej aparatury. Ponadto zastosowanie adsorpcji azotu do charakteryzowania mikroporów często nie przynosi jednoznacznych wyników ze względu na niekorzystne efekty uboczne. Z tego powodu wciąż podejmowane są próby opracowania alternatywnych metod badania materiałów porowatych. Jedną z nich jest opracowana przez dr hab. W. Makowskiego metoda quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) węglowodorów, polegająca na cyklicznych pomiarach profili desorpcji i adsorpcji węglowodorów w warunkach zbliżonych do stanu równowagi. Umożliwia ona wyznaczenie pojemności sorpcyjnej, objętości mikro- i mezoporów oraz rozkładu wielkości mezoporów. Pozwala także na wyznaczenie wartości entalpii i entropii adsorpcji w mikroporach, zależnych od ich rozmiaru.

Celem pracy był rozwój quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) lotnych związków organicznych jako metody badania materiałów porowatych oraz jej wykorzystanie do charakteryzowania zeolitów i porowatych polimerów koordynacyjnych typu MOF. W szczególności celem pracy było zastosowanie wcześniej nie wykorzystywanych węglowodorów do charakteryzowania różnorodnych układów porowatych.

Przedmiotem badań w pracy były zeolity klasyczne, mikro-mezoporowate i warstwowe oraz materiały typu MOF. Wśród porowatych polimerów koordynacyjnych poza materiałami komercyjnymi znajdowały się także materiały syntezowane przez autorkę w trakcie projektu badawczego odbytego w grupie prof. R. Waltona na Uniwersytecie Warwick w Anglii.

W przeprowadzonych badaniach porowatości zeolitów standardowych oraz poddanych modyfikacjom można wyróżnić dwa wątki: pierwszy stanowiły próby zastosowania nowych cząsteczek (cykloheksanu i 2,2-dimetylobutanu) do scharakteryzowania stosunkowo prostych,

dobrze rozpoznanych materiałów, drugi polegał na wykorzystaniu metody QE-TPDA w badaniach bardziej złożonych układów. Badania właściwości adsorpcyjnych porowatych polimerów koordynacyjnych stanowiły próbę rozszerzenia zastosowań metody QE-TPDA węglowodorów na nową grupę materiałów mikroporowatych.

Na podstawie przeprowadzonych badań zeolitów można stwierdzić, że pomiary QE-TPDA heksanu i nonanu pozwalają na otrzymanie podstawowej charakterystyki porowatości, umożliwiającej porównanie tych materiałów pod względem objętości i rozmiaru mikroporów oraz mezoporów. Dodatkowe wykorzystanie cykloheksanu umożliwia bardziej precyzyjne rozróżnienie wielkości mikroporów w zeolitach. Pomiary QE-TPDA heksanu, cykloheksanu i nonanu pozwoliły na pełną charakterystykę zeolitów o hierarchicznej porowatości. W toku badań desilikowanych zeolitów ZSM-5 oraz beta wykazano korzystny wpływ wodorotlenku tetrabutylamoniowego na morfologię wytworzonych mezoporów. Wykorzystanie cykloheksanu pozwoliło także na określenie efektywności sililacji zeolitu MCM-22 poprzez identyfikację maksimów termodesorpcji cząsteczek z kanałów 12-członowych, wytworzonych w wyniku modyfikacji. Zastosowanie 2,2-dimetylooktanu dostarcza unikatowych danych, dotyczących objętości mikroporów podpowierzchniowych, dostępnych z zewnętrznej powierzchni. Zostało to wykorzystane do charakterystyki zeolitów ZSM-5 różniących się wielkością kryształów oraz pilarowanych zeolitów o strukturze MWW.

Ukazano również, że metoda QE-TPDA węglowodorów dobrze nadaje się do charakteryzowania właściwości adsorpcyjnych porowatych polimerów koordynacyjnych. Potwierdzono powtarzalność obserwowanych na wczesnym etapie prac nietypowych przebiegów profili QE-TPDA nonanu, p-ksylenu oraz izooktanu dla materiału MOF-5. Podobne wąskie i intensywne maksima desorpcyjne zostały wykryte również na profilach QE-TPDA cykloheksanu, o- i m-ksylenu, a także etylobenzenu. Obserwowane dla materiału MOF-5 efekty zostały przypisane przemianie fazowej adsorbentu wymuszonej przez adsorpcję, w czasie której dochodzi do wzrostu dostępnej objętości porów. Metoda QE-TPDA lotnych węglowodorów została zastosowana do charakterystyki komercyjnych materiałów typu MOF z rodziny BASF Basolite, a QE-TPDA wody posłużyło do zbadania ich trwałości hydrotermalnej. Ze względu na większą różnorodność struktur porowatych polimerów koordynacyjnych oraz większe zróżnicowanie rozmiarów i kształtów porów interpretacja obserwowanych dla nich profili termodesorpcji węglowodorów jest trudniejsza. Niemniej jednak pomiary QE-TPDA mogą

dostarczyć dowodów na nietypowe właściwości adsorpcyjne materiałów typu MOF, wyróżniające je spośród innych materiałów porowatych.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że największą zaletą metody QE-TPDA są szerokie możliwości wyboru cząsteczek adsorbentu, różniących się wielkością i/lub kształtem, zaś dodatkowym jej atutem jest możliwość wykonywania pomiarów pod niskim ciśnieniem względnym adsorpcyjnym, co ogranicza adsorpcję do mikroporów, lub z użyciem pary nasyconej, co pozwala na obserwowanie przebiegu adsorpcji również w mezoporach. Biorąc pod uwagę inne korzystne cechy metody QE-TPDA (stosunkowo krótki czas pomiaru, prosta i niezbyt kosztowna aparatura, niewielka ilość próbki, łatwość wykonywania pomiarów cyklicznych) można stwierdzić, że jest to bardzo dobra metoda badania materiałów mikro- i mezoporowatych.

Dorobek naukowy autorki

1. W. Makowski, K. Mlekodaj, B. Gil, W. Roth, B. Marszałek, M. Kubu, P. Hudec, A. Smieškova, M. Horňaček, *Application of quasi-equilibrated thermodesorption of linear and di-branched paraffin molecules for detailed porosity characterization of mono-layered zeolite MCM-56*, Dalton Transactions (2014)
2. W. Makowski, M. Mańko, P. Zabierowski, K. Mlekodaj, D. Majda, J. Szklarzewicz, W. Łasocha, *Unusual adsorption behavior of volatile hydrocarbons on MOF-5 studied using thermodesorption methods*, Termochimica Acta 587 (2014) 1-10
3. K. Tarach, K. Góra-Marek, J. Tekla, K. Brylewska, J. Datka, K. Mlekodaj, W. Makowski, M.C. Igualada López, J. Martínez Triguero, F. Rey; *Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility*, Journal of Catalysis 312 (2014) 46–57
4. K. Mlekodaj, K. Tarach, J. Datka, K. Góra-Marek, W. Makowski; *Porosity and accessibility of acid sites in desilicated ZSM-5 zeolites studied using adsorption of probe molecules*; Microporous and Mesoporous Materials 183 (2014) 54–61
5. W. Makowski, M. Mańko, A. Dudek, K. Mlekodaj; *Application of quasi-equilibrated thermodesorption of hexane and cyclohexane for characterization of porosity of zeolites and ordered mesoporous silicas*; Adsorption 19 (2013) 537-544
6. W. Makowski, K. Mlekodaj, D. Majda; *Characterization of acidic zeolite catalysts by thermodesorption and cracking of n-nonane*, Microporous and Mesoporous Materials 166 (2013) 137–143;