

ZAŁĄCZNIK 3A

Autoreferat

Dr Ewa Janiszewska

**Synteza i modyfikacja sit molekularnych -
charakterystyka fizykochemiczna i katalityczna**



Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Spis treści:

1. Imię i nazwisko
2. Wykształcenie i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania
 - 4.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej
5. Omówienie przebiegu kariery zawodowej i pozostałych prac habilitanta
6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

1. Imię i nazwisko

Ewa Janiszewska (nazwisko rodowe: Szymkowiak)

ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0001-9361-1430>

Scopus Author ID: 11140164500

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

2003 - Doktor nauk chemicznych

4-letnie studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Synteza i właściwości katalityczne krystalicznych cynkokrzemowych sit molekularnych”*

Promotor: prof. dr hab. Stanisław Kowalak

Praca wyróżniona przez recenzentów

1999 - Magister Chemii

5-letnie studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł pracy magisterskiej: *„Synteza i charakterystyka cynkowo-krzemowych sit molekularnych”*

Promotor: prof. dr hab. Stanisław Kowalak

Studia ukończone z wyróżnieniem: Maxima Cum Laude

Praca magisterska otrzymała nagrodę II stopnia w konkursie na najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu (nie przyznano nagrody I stopnia) oraz nagrodę I stopnia w XXXII ogólnopolskim konkursie na najlepszą pracę magisterską w dziedzinie chemii przyznawana przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1999-2003	Studia doktoranckie Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
2003- obecnie	Adiunkt Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Zakład Technologii Chemicznej
2005	Urlop macierzyński

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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Tytuł osiągnięcia naukowego

„Synteza i modyfikacja sit molekularnych - charakterystyka fizykochemiczna i katalityczna”

4.1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl 9 publikacji naukowych (H1-H9).

Publikacje wchodzące w skład cyklu zostały zestawione w kolejności zgodnie z rokiem wydania.

Nr	Publikacja	IF wg bazy JCR		Liczba pkt. MNiSW
		rok wydania	5-letni**	
H1	<p>E. Janiszewska,* S. Kowalak, M. Gierczyńska, V. Dolata, M. Zieliński, M. Wojciechowska Catalytic reduction of NO over the modified MFI metallosilicalites <i>Catalysis Letters</i> 112 (2006) 97-103 DOI: 10.1007/s10562-006-0170-3</p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań. Koordynowałam prace związane z syntezą materiałów o składzie Zn-Si oraz Cu-Zn-Si, zsyntezowałam serię Cu-Si. Przeprowadziłam modyfikację wszystkich materiałów na drodze wymiany jonowej. Wykonałam większość charakterystyki oraz zinterpretowałam uzyskane wyniki. Uczestniczyłam w przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.</i></p> <p><i>Mój udział procentowy szacuję na 70%.</i></p>	1.772	2.571	20
H2	<p>S. Kowalak,* E. Janiszewska, Ł. Szymański Attempts to synthesize the framework nitrogen bearing zeolites <i>Journal of Porous Materials</i> 15 (2008) 107-114 DOI: 10.1007/s10934-006-9075-1</p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji i planu badań. Zsyntezowałam materiały z użyciem AlCl₃ oraz Al_{mev}, koordynowałam syntezy z użyciem H₂SiF₆. Wykonałam większość charakterystyki oraz uczestniczyłam w interpretacji wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.</i></p> <p><i>Szacowany udział własny to 60%.</i></p>	0.959	1.627	15

- H3** E. Janiszewska,^{*} S. Kowalak, W. Supronowicz, F. Roessner
Synthesis and properties of stannosilicates
Microporous and Mesoporous Materials 117
(2009) 423–430
- | | | |
|-------|-------|----|
| 2.652 | 3.538 | 24 |
|-------|-------|----|

DOI: [10.1016/j.micromeso.2008.07.032](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.032)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, wykonaniu części eksperymentów (badania H₂-TPR, utlenianie cykloheksenu) i koordynowaniu pozostałych badań. Uczestniczyłam w interpretacji wyników badań oraz w przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- H4** E. Janiszewska, A. Macario,^{*} J. Wilk, A. Aloise, S. Kowalak, J. B.Nagy, G.Giordano
The role of the defect groups on the silicalite-1 zeolite catalytic behavior
Microporous and Mesoporous Materials 182
(2013) 220-228
- | | | |
|-------|-------|----|
| 3.209 | 3.538 | 35 |
|-------|-------|----|

DOI: [10.1016/j.micromeso.2012.12.013](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.013)

Mój udział w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR w zakresie grup OH oraz z adsorpcją pirydyny, badań NH₃-TPD, pomiarów powierzchni właściwej oraz testów katalitycznych. Uczestniczyłam w dyskusji wyników oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 60%

- H5** E. Janiszewska^{*}
One-pot hydrothermal synthesis of Al-containing SBA-3 mesoporous materials
Microporous and Mesoporous Materials 193
(2014) 77-84
- | | | |
|-------|-------|----|
| 3.453 | 3.538 | 35 |
|-------|-------|----|

DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.03.013](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.013)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, wykonaniu syntez i przeprowadzeniu wszystkich badań, interpretacji uzyskanych wyników oraz przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

- H6** E. Janiszewska,^{*} S. Kowalak
Synthesis and catalytic performance in the propene epoxidation of a vanadium catalyst supported on mesoporous silica obtained with the aid of sucrose
New Journal of Chemistry 41 (2017) 2955-2963
- | | | |
|-------|-------|----|
| 3.201 | 3.181 | 30 |
|-------|-------|----|

DOI: [10.1039/C6NJ03632E](https://doi.org/10.1039/C6NJ03632E)

Mój udział w powstaniu tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, syntezie i charakterystyce materiałów, interpretacji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i udziale w dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 90%.

- H7 E. Janiszewska,*** M. Kot, M. Zieliński
Modification of silica with NH_4^+ agents to prepare an
acidic support for iridium hydrogenation catalyst
Microporous and Mesoporous Materials 255 3.649 3.538 35
(2018) 94-102

DOI: [10.1016/j.micromeso.2017.07.031](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.031)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, modyfikacji krzemionki i spreparowaniu katalizatorów, przeprowadzeniu większości badań dotyczących charakterystyki nośników jak i katalizatorów irydowych, przeprowadzeniu reakcji uwodornienia toluenu, udziale w interpretacji wyników oraz przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 80%.

-
- H8 E. Janiszewska,*** M. Zieliński, M. Kot, E. Kowalewski, A. Śrębowata
Aqueous-Phase Hydrodechlorination of
Trichloroethylene on Ir Catalysts Supported on SBA-
3 Materials 4.674 4.606 35
ChemCatChem 10 (2018) 4109-4118

DOI: [10.1002/cctc.201800873](https://doi.org/10.1002/cctc.201800873)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, zsyntezowaniu nośników, przeprowadzeniu większości charakterystyki nośników i katalizatorów, współudziale w interpretacji wyników oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 65%.

-
- H9 E. Janiszewska,*** A. Held,* K. Nowińska, S.Kowalak
One-pot synthesis of vanadium-containing silica
SBA-3 materials and their catalytic activity for
propene oxidation 2.936 3.096 35
RSC Adv. 9 (2019) 4671-4681

DOI: [10.1039/C8RA10171J](https://doi.org/10.1039/C8RA10171J)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań dotyczących syntezy i charakterystyki fizykochemicznej materiałów, wykonaniu syntez i charakterystyki fizykochemicznej, zinterpretowaniu otrzymanych wyników i udziale w przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 50%.

* autor korespondencyjny

** IF z roku 2017

Dane scjentometryczne z lutego 2019 roku:

Sumaryczny IF (z roku wydania) czasopism, w których ukazały się prace H1-H9	26.505
Średni IF czasopism, w których ukazały się prace H1-H9	2.945
Sumaryczna liczba punktów wg listy MNiSW przypisanych czasopismom, w których ukazały się wymienione prace H1-H9	264
Ogólna liczba publikacji, których jestem współautorem	47
Liczba publikacji w czasopismach z bazy <i>Journal Citation Reports</i>	21
Index H wg Web of Science	5
Sumaryczna liczba cytowań wg Web of Science	53
Liczba cytowań bez autocytowań wg Web of Science	45

Kopie prac naukowych stanowiących cykl publikacji wraz z oświadczeniami współautorów określającymi indywidualny wkład każdego z nich w powstanie publikacji zamieszczone są w Załącznikach Nr 5 i 6.

4.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.2.1. Wprowadzenie

Badania wchodzące w zakres niniejszej rozprawy habilitacyjnej wpisują się w nurt poszukiwania nowych sit molekularnych o właściwościach fizykochemicznych jak i katalitycznych odmiennych od materiałów porowatych dotychczas poznanych. Syntetyczne sita molekularne, ze względu na swoje właściwości, tj. uporządkowany system porów o ściśle określonych rozmiarach, właściwości sorpcyjne, jonowymienne, doskonała stabilność termiczna, stały się materiałami o ogromnym znaczeniu praktycznym. Dotychczas znalazły przemysłowe zastosowania głównie jako adsorbenty, katalizatory czy wymiennicze jonowe, lecz liczba ich zastosowań jest bardzo długa. Ciągłe rosnąca liczba struktur, kompozycji, a także możliwość otrzymywania materiałów o różnej geometrii i coraz większych średnicach porów [1,2] pozwala oczekiwać nowych interesujących zastosowań nie tylko w tradycyjnych dziedzinach (adsorpcji, katalizie, wymianie jonowej), ale także w wielu nowych dziedzinach (sensory, membrany, materiały optyczne, mikroelektroniczne, medyczne (selektywne nośniki leków)).

Uwzględniając najnowsze osiągnięcia w dziedzinie sit molekularnych, a także doświadczenie zdobyte podczas wykonywania pracy doktorskiej zdecydowałam się pozostać w kręgu tematycznym dotyczącym syntezy i modyfikacji, charakterystyki oraz zastosowań (głównie katalitycznych) nowych sit molekularnych. Mimo że olbrzymie zainteresowanie zeolitami jak i innymi sitami molekularnymi trwa od połowy ubiegłego wieku, to liczba publikacji dotyczących **nowych** syntez, rodzin materiałów, modyfikacji jak i zastosowań ciągle lawinowo rośnie. **Podjęte badania są więc zupełnie nowymi problemami badawczymi.**

Jako podstawę mojej rozprawy habilitacyjnej wybrałam dziewięć publikacji dotyczących wspólnego problemu syntezy nowych sit molekularnych lub nowych metod ich preparatyki i modyfikacji oraz zastosowania ich głównie w procesach katalitycznych stosowanych w przemyśle chemicznym lub w ochronie środowiska. Jednym z podjętych przeze mnie wyzwań były próby zastąpienia atomów glinu atomami innych metali (Cu [H1], Sn [H3]) w krystalicznych, mikroporowatych materiałach o strukturze MFI. Podjęłam również próby wprowadzenia atomów glinu [H5] lub wanadu [H9] do szkieletu krzemionkowych, uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Materiały tego typu są najczęściej materiałami krzemionkowymi, co ogranicza możliwości ich zastosowania jako katalizatorów. Wprowadzenie do ich szkieletu atomów innych niż krzem pozwoliło na otrzymanie materiałów pozwalających na ich zastosowanie jako katalizatorów ([H5], [H9]) lub nośników w katalizatorach ([H8]). Otrzymywanie nowych sit molekularnych obejmowało również próbę syntezy nietlenkowych analogów zeolitów, w których atomy tlenu łączące tetraedryczne atomy szkieletowe (np. Si, Al) zastępowane były atomami azotu [H2]. Kolejne zagadnienie przedstawione w ramach rozprawy habilitacyjnej dotyczyło próby zastąpienia podczas syntezy porowatych sit molekularnych tradycyjnych czynników porotwórczych nowymi, niekonwencjonalnymi templatami, bazującymi na ogólnie dostępnych, tanich oligosacharydach ([H6]). Kolejną metodą otrzymywania materiałów o odmiennych właściwościach była „post-syntezowa” modyfikacja krzemionkowych sit molekularnych związkami chemicznymi pozwalająca na wytworzenie w ich sieci defektów pełniących role centrów aktywnych ([H4, H7]).

Syntezy nowych materiałów prowadzone były głównie metodą hydrotermalną. W niektórych przypadkach (np. synteza nitrydozeolitów) stosowano inne medium reakcyjne niż woda. Poprawność struktury otrzymanych materiałów badana była metodą rentgenograficzną. Badania adsorpcji-desorpcji azotu pozwoliły na określenie właściwości teksturalnych (powierzchni właściwej i rozmiaru porów) otrzymanych materiałów. Obecność *heteroatomu* (czyli pierwiastka innego niż Si lub Al) w szkielecie potwierdzana były głównie metodami spektralnymi (UV-vis, ²⁹Si MAS NMR, ²⁷Al MAS NMR). Kwasowość otrzymanych materiałów badana była za pomocą analizy NH₃-TPD oraz FTIR z użyciem pirydyny jako cząsteczki sondy, co pozwoliło na określenie mocy, ilości i natury centrów kwasowych.

Aktywność katalityczna otrzymanych materiałów (lub ich modyfikacji kationowych) była badana w reakcjach przebiegających z udziałem centrów kwasowych (rozkład 2-propanolu) lub w procesach wymagających obecności centrów red-ox (redukcja NO, utlenianie cykloheksenu, epoksydacja propenu). Niektóre z otrzymanych materiałów zostały zastosowane jako nośniki w katalizatorach wanadowych (epoksydacja propenu) lub irydowych (wodoroodchlorowanie trichloroetylenu czy uwodornienie toluenu).

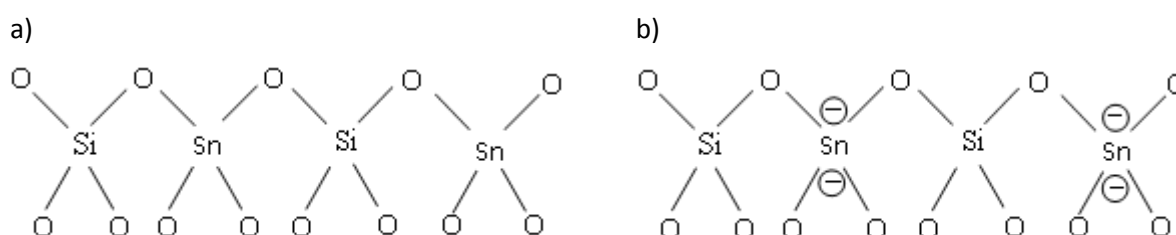
4.2.2. Modyfikacja materiałów o strukturze MFI

Otrzymanie po raz pierwszy materiałów ZSM-5 w roku 1975 przez badaczy Mobil Oil było jednym z wielkich kroków milowych w historii zeolitów. Pentasilowe zeolity o strukturze MFI wyróżniały się niespotykanym dotąd wysokim modułem krzemowym i odpowiednio wysoką trwałością termiczną, jak również podatnością na wielostronne modyfikacje, w tym substytucję izomorficzną. Dzięki swojej budowie oraz łatwości generowania centrów aktywnych (głównie mocnych i stabilnych centrów kwasowych) glinokrzemowe materiały MFI znalazły liczne zastosowania, głównie jako katalizatory stosowane w różnych procesach przemysłowych [3]. Atrakcyjność powyższej struktury do celów katalitycznych spowodowała, że ciągle podejmowane są liczne próby uzyskania metalosilikalitów właśnie o strukturze MFI. Zastąpienie atomów glinu (substytucja izomorficzna) atomami innego metalu z zachowaniem oryginalnej struktury powoduje zwykle otrzymanie materiałów o właściwościach fizyko-chemicznych i katalitycznych znacząco różnych od tych w macierzystych zeolitach. Pozwala to na rozszerzenie różnorodności właściwości materiałów o tej samej strukturze i ułatwia realizację idei „tailoringu”, czyli dobierania katalizatora „na miarę” do specyficznych wymagań określonej reakcji i reagentów w sposób podobny do enzymów.

Realizując powyższe założenia podjęłam badania nad syntezą i charakterystyką mikroporowatych materiałów o strukturze MFI, w których część szkieletowych atomów krzemu zastąpiono podczas syntezy atomami miedzi, cynku lub cyny. W pracy [H1] przedstawiono syntezę oraz charakterystykę materiałów miedziokrzemowych. Ich właściwości porównano z właściwościami materiałów cynko-miedziokrzemowych i cynkokrzemowych. Inspiracją do otrzymania miedziokrzemowych materiałów MFI były doniesienia literaturowe [4] o obiecujących właściwościach katalitycznych miedziowych form zeolitów w procesach selektywnej redukcji tlenków azotu (NO_x). Redukcja zanieczyszczeń zawierających tlenki azotu stała się na przestrzeni ostatnich lat jednym z największych wyzwań w ochronie środowiska. Problem ten jest nadal aktualny i intensywnie badany w wielu ośrodkach akademickich i przemysłowych na całym świecie [5]. Najbardziej obiecujące właściwości w procesach redukcji NO_x wykazywały materiały o strukturze MFI (Cu-ZSM-5), jednak

katalizatory te stosunkowo szybko ulegały dezaktywacji. Dlatego interesującym było sprawdzenie, czy materiały zawierające miedź w pozycjach szkieletowych są również aktywne w procesach redukcji NO_x węglowodorami oraz czy wprowadzenie miedzi w pozycje szkieletowe nie zwiększyłoby ich stabilności katalitycznej w tym procesie. Sprawdzono również czy materiały cynokrzemowe i cynko-miedziokrzemowe o strukturze MFI będą aktywne katalizatorami tego procesu.

Praca [H3] dotyczy natomiast otrzymywania i charakterystyki materiałów cynokrzemowych o strukturze MFI. Inspiracją do otrzymania materiałów cynokrzemowych były istniejące już materiały tytanokrzemowe o strukturze MFI wykazujące interesujące właściwości katalityczne w procesach łagodnego utleniania [6]. Materiały te zawierają w swym szkielecie czterowartościowe atomy tytanu, które wprawdzie nie generują ładunku szkieletu, ale dzięki łatwości odwracalnej zmiany stopnia utlenienia $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, stanowią centra red-ox, wykazujące aktywność w procesach utleniania. Podobne właściwości powinny wykazywać cynokrzemiany zawierające w swym szkielecie Sn(IV). W momencie podejmowania prac istniały już materiały cynokrzemowe, zawierające Sn^{4+} , m.in. o strukturze MFI [7, 8], aktywne w procesach utleniania [9] czy hydroksylacji [10, 11]. Interesujące dla nas wydało się wprowadzenie do szkieletu atomów cyny (II), ponieważ materiał taki mógłby posiadać nie tylko właściwości red-ox, ale również właściwości jonowymienne dzięki ładunkowi szkieletu wygenerowanemu na atomie Sn(II) (rys. 1). **W literaturze przedmiotu istniały jedynie nieliczne doniesienia dotyczące otrzymywania materiałów zeolitopodobnych zawierających część atomów cyny (II), jednak materiały takie były otrzymywane nie w wyniku bezpośredniej syntezy, ale metodą „post-syntezy” poprzez redukcję szkieletowych atomów cyny (IV) wodorem [12].** Wyzwanie to nie było proste, gdyż cyna (II) posiada stosunkowo duży promień jonowy (0,112 nm) w porównaniu z promieniem jonowym krzemu (IV) (0,041 nm), co mogłoby utrudniać wprowadzenie jej atomów do szkieletu krzemianowego.



Rys. 1. Strukturalny zapis fragmentu sieci materiałów zeolitopodobnych zawierających: a) cynę (IV) oraz b) cynę (II).

Metalokrzemiany o strukturze MFI zawierające Cu, Zn lub Sn otrzymywane były metodą hydrotermalną. W przypadku otrzymywania materiałów zawierających miedź w celu ułatwienia jej wprowadzenia do szkieletu zeolitowego była ona dodawana do początkowej mieszaniny reakcyjnej w postaci kompleksu aminomiedziowego [H1]. W celach porównawczych otrzymano również materiały

cynko-miedziokrzemowe i cynkokrzemowe. Syntezy materiałów cynokrzemowych, zawierających Sn(II), w celu uniknięcia utlenienia Sn(II) do Sn(IV) podczas syntezy, były prowadzone zarówno w obecności reduktora (Na_2SO_3 lub HCHO), jak i bez jego udziału [H2]. Dla porównania otrzymano również materiały cynokrzemowe zawierające cynę (IV). Zbadano wpływ rodzaju i ilości heteroatomu (Cu, Zn, Sn(II), Sn(IV)) na strukturę oraz właściwości fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych materiałów.

Zastosowana procedura syntezy pozwoliła na otrzymanie materiałów o poprawnej strukturze MFI (XRD) o stosunkowo dużej zawartości „heteroatomu” w przypadku materiałów miedziokrzemowych i cynko-miedziokrzemowych (stosunek molowy Me/Si= 0,01-0,08). Znacznie mniejsze ilości heteroatomu udało się wprowadzić w serii cynkokrzemowych materiałów MFI (Zn/Si= 0,001-0,03). W przypadku materiałów cynokrzemowych otrzymano materiały o poprawnej strukturze w zakresie Sn/Si= 0,01-0,05, niezależnie od zastosowanego źródła cyny (Sn(II) lub Sn(IV)). Dla wszystkich serii jedynie preparaty o najwyższej zawartości heteroatomu wykazywały niższą krystaliczność oraz obecność fazy amorficznej.

Zawartość miedzi i/lub cynku w produktach była porównywalna do ich zawartości w żelu reakcyjnym do pewnego poziomu (ICP). Jedynie dla preparatów o najwyższej zawartości metalu (Me/Si powyżej 0,06) jego zawartość w produktach była niższa niż w żelu reakcyjnym. Zawartość cyny w produktach (XRF) wzrastała wraz ze wzrostem jej stężenia w mieszaninie reakcyjnej i była porównywalna w produktach obu serii. Niezależnie od zastosowanego źródła heteroatomu, powierzchnie właściwe i objętości porów malały ze wzrostem zawartości heteroatomów w żelu reakcyjnym. Wskazuje to na zaburzenie procesu tworzenia poprawnej struktury MFI w obecności zwiększonej ilości heteroatomów w mieszaninie krystalizacyjnej.

Potwierdzeniem wprowadzenia heteroatomu (Cu, Zn, Sn) do szkieletu był wzrost objętości komórki elementarnej wraz ze wzrostem zawartości wprowadzanego Me jako efekt wprowadzenia atomów o rozmiarach większych od rozmiaru atomu krzemu. Analiza ^{29}Si MAS NMR wykazała jednak, że podczas prażenia preparatów (w celu usunięcia templaty) następuje zmniejszenie intensywności pasma Q^3 przypisywanego atomom krzemu Si(3Si, 1Me), wskazując na opuszczanie pozycji szkieletowych przez część atomów Me. W przypadku materiałów cynokrzemowych zmniejszenie intensywności pasma Q^3 było bardziej widoczne dla materiałów zawierających Sn(II). Może to być związane z większym promieniem jonów Sn (II) powodując mniejszą ich stabilizację w szkielecie.

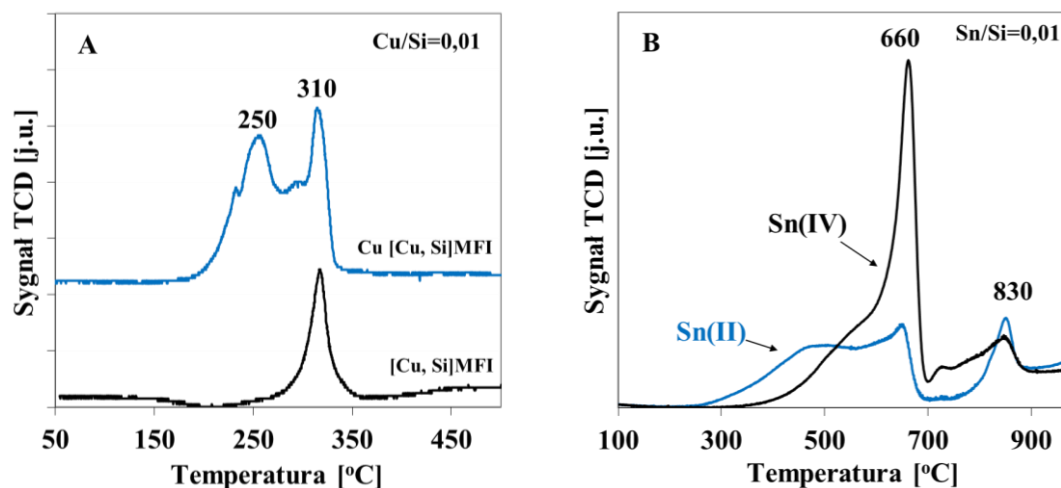
Dla wszystkich serii preparatów (Cu, Zn, Cu-Zn, Sn(II) oraz Sn(IV)) przeprowadzono wymianę jonową na kationy Cu^{2+} oraz NH_4^+ . Wprowadzenie preparatów zawierających Sn(IV) nie powinny wykazywać właściwości jonowymiennych, jednakże należało wziąć pod uwagę możliwość redukcji Sn (IV→II) podczas krystalizacji, jak również występowania w otrzymanych preparatach cyny (IV) w koordynacji

innej niż cztery (np. oktaedrycznej), która generowałaby ładunek ujemny. Z tego powodu nie można było całkowicie założyć braku właściwości jonowymiennych tych materiałów.

Analiza NH₃-TPD preparatów poddanych procedurze typowej dla otrzymywania form wodorowych (prażenie po wymianie jonowej na NH₄⁺) wykazała jednak brak centrów kwasowych dla preparatów zawierających Sn (IV), potwierdzając brak właściwości jonowymiennych dla tej serii preparatów. Formy wodorowe preparatów pozostałych serii wykazywały znaczną ilość centrów kwasowych o umiarkowanej mocy (NH₃-TPD, maksimum w temp. ~300 °C). Ilość centrów kwasowych (zdefiniowana jako ilość chemisorbowanego amoniaku) była proporcjonalna do zawartości metalu w preparatach. Wyjątek stanowiły jedynie preparaty o najwyższej zawartości heteroatomów charakteryzujące się najniższą krystalicznością i najprawdopodobniej najwyższą zawartością metali w formach pozaszkieletowych. Analiza NH₃-TPD wykazała, że otrzymane preparaty (za wyjątkiem materiałów cynokrzemowych zawierających Sn(IV)) **posiadały właściwości jonowymienne, co potwierdza obecność części atomów Me w pozycjach szkieletowych.** Dowodem na właściwości jonowymienne preparatów [Cu]MFI, [Cu, Zn]MFI oraz [Zn]MFI były również wyniki analizy H₂-TPR. Profile TPR preparatów prażonych zawierały tylko jeden pik z maksimum redukcji w temperaturze ok. 310 °C dla materiałów miedziokrzemowych lub ok. 600 °C dla materiałów cynkokrzemowych (lub oba dla materiałów [Cu, Zn]MFI), natomiast profile redukcji preparatów dodatkowo modyfikowanych miedzią na drodze wymiany jonowej wykazywały obecność dodatkowego piku w zakresie temperatur 220-280 °C, związanego z redukcją miedzi kationowej (Rys. 2A). Wyniki te wskazywały jednocześnie na **mniejszą podatność miedzi szkieletowej na redukcję w porównaniu z miedzią w pozycjach kationowych.** Spodziewano się, że różnica podatności na redukcję może mieć duży wpływ na właściwości katalityczne tych materiałów w procesach redukcji NO_x.

Niższą redukowalność miedzi w pozycjach szkieletowych potwierdzały również badania FTIR wodorowych form preparatów z zaadsorbowanym tlenkiem azotu jako cząsteczką sondą. Widma tych preparatów wykazywały jedynie obecność pasm przypisywanych Cu²⁺ związanych z NO (pasmo 1880 cm⁻¹) lub NO₂⁻ i NO₃⁻ (pasmo 1630 cm⁻¹). Nie obserwowano natomiast, występującego w widmach Cu-ZSM-5, pasma 1810 cm⁻¹ odpowiadającego kompleksowi Cu⁺NO, powstającemu w wyniku redukcji kationów miedzi w warunkach próżniowych.

Analiza H₂-TPR wykazała znaczne różnice w redukowalności preparatów cynkokrzemowych obu serii (Rys. 2B). Profile TPR dla preparatów zawierających Sn(IV) wykazywały obecność intensywnego piku z maksimum redukcji w temperaturze ok. 660 °C pochodzącego od redukcji Sn⁴⁺ → Sn²⁺ oraz piku powyżej 830 °C pochodzącego od redukcji Sn²⁺ do cyny metalicznej. **Dla preparatów zawierających Sn(II) dominujący był pik wysokotemperaturowy pochodzący od redukcji cyny (II) do Sn⁰.** Obecność



Rys. 2. Profile TPR preparatów miedziokrzemowych (A) i cynokrzemowych (B).

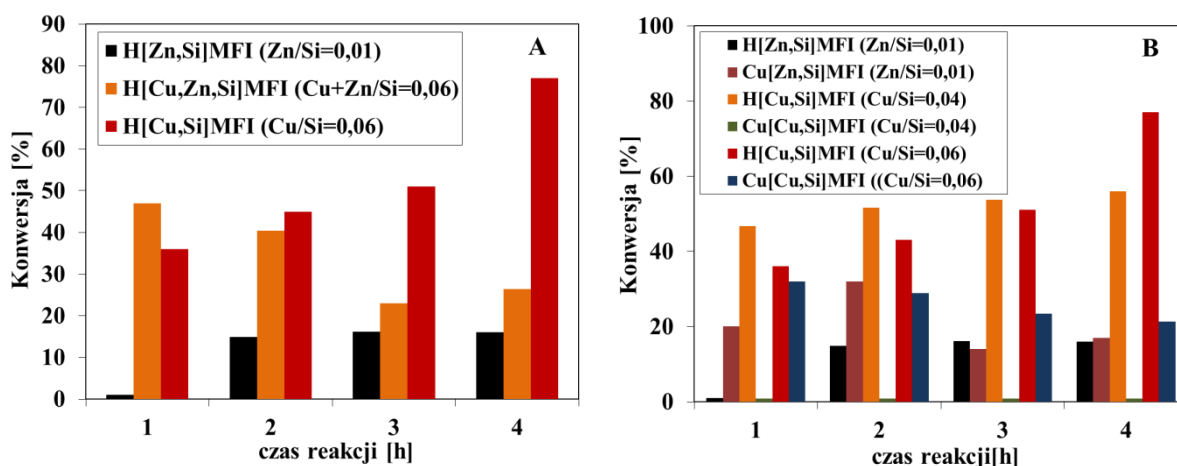
piku w temperaturze 660 °C dla tej serii preparatów sugerowała, że część cyny (II) została utleniona do Sn (IV) podczas krystalizacji lub obróbki termicznej stosowanej w celu usunięcia templaty. Dla preparatów obu serii występował również pik w zakresie temperatur 330 – 580 °C pochodzący najprawdopodobniej od redukcji dobrze zdyspergowanej pozaszkieletowej fazy cynowej. Udział tego piku był większy dla materiałów zawierających Sn(II), wskazując na większą zawartość fazy pozaszkieletowej dla tej serii materiałów. Wyniki te były zgodne z wynikami ^{29}Si MAS NMR.

Formy wodorowe preparatów serii [Cu]MFI, [Cu, Zn]MFI, [Zn]MFI oraz [Sn(II)]MFI wykazywały aktywność katalityczną w reakcji rozkładu 2-propanolu. Dla wszystkich serii preparatów o małej zawartości heteroatomu jedynym produktem rozkładu 2-propanolu był propen powstający na centach kwasowych. Wraz ze wzrostem zawartości heteroatomu wzrastał udział acetonu w produktach. Proces dehydrogenacji 2-propanolu był wynikiem działania centrów red-ox w badanych materiałach, związanych z obecnością pozaszkieletowych form metali. Wzrost udziału acetonu w produktach reakcji wraz ze wzrostem zawartości metalu w preparatach był potwierdzeniem ograniczonej liczby heteroatomów możliwych do wprowadzenia do szkieletu krzemianowego.

Preparaty prażone zawierające Sn(IV) wykazywały natomiast znaczną aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu. Konwersja wzrastała wraz ze wzrostem zawartości cyny, z wyjątkiem próbek o najwyższej zawartości Sn. W przeciwieństwie do próbek Sn(IV)-MFI, prażone materiały zawierające Sn(II) okazały się praktycznie nieaktywne (aktywność porównywalna z aktywnością ślepej próby – bez katalizatora). Wyniki te wskazywały na **brak właściwości red-ox dla preparatów zawierających Sn(II).** Modyfikacja preparatów tej serii kationami Cu^{2+} powodowała znaczny wzrost aktywności wynikający z katalitycznego działania kationów miedzi.

Właściwości katalityczne kationowych modyfikacji (form wodorowych i miedziowych) preparatów [Cu]MFI, [Cu, Zn]MFI oraz [Zn]MFI zbadano w reakcji katalitycznej redukcji NO propenem. W

momencie powstawania pracy były to **pierwsze doniesienia literaturowe o zastosowaniu katalizatorów zawierających miedź w pozycjach szkieletowych w procesie redukcji NO i wykazały ich znaczącą aktywność**. Najniższą aktywność wykazywały formy wodorowe serii cynkokrzemowej (Rys. 3A). Zastąpienie protonów jonami Cu^{2+} poprawiało ich aktywność katalityczną w badanym procesie, była ona jednak nadal niższa od aktywności form wodorowych preparatów miedzi- i cynkomiedziokrzemowych (Rys. 3B). Formy wodorowe preparatów zawierających oba metale (Cu i Zn) wykazywały wyższą aktywność katalityczną w badanej reakcji niż preparaty cynkokrzemowe. Była ona jednak niższa niż dla preparatów miedziokrzemianowych o podobnej zawartości metalu (Rys. 3A). Wodorowe formy preparatów miedziokrzemowych wykazywały znaczącą aktywność w procesie redukcji NO propenem, porównywalną z aktywnością typowego glinokrzemowego zeolitu ZSM-5 modyfikowanego kationami miedzi (Cu-ZSM-5). Formy miedziowe preparatów miedziokrzemowych wykazywały zawsze niższą aktywność katalityczną niż ich odpowiedniki wodorowe (Rys. 3B). Wskazuje to, że **wpływ form miedzi wprowadzonych podczas syntezy (lub powstałych podczas obróbki termicznej podczas usuwania templaty) na aktywność w procesie redukcji NO jest większy niż kationów Cu^{2+} wprowadzonych na drodze wymiany jonowej**. Mniejsza aktywność form miedziowych mogła być spowodowana również niższą kwasowością tych materiałów w porównaniu z kwasowością form wodorowych.



Rys.3. Porównanie aktywności w reakcji redukcji NO propenem dla form wodorowych poszczególnych metalokrzemianów (A), porównanie aktywności dla form wodorowych i miedziowych wybranych metalokrzemianów [H1].

Podsumowanie: Uzyskane wyniki potwierdzają modelowe założenie, iż preparaty zawierające Me(II) posiadają właściwości jonowymienne, dzięki czemu możliwe jest wygenerowanie w nich centrów kwasowych, natomiast preparaty zawierające w szkielecie Sn(IV) nie wykazują właściwości jonowymiennych. Te ostatnie wykazują natomiast aktywność katalityczną w reakcji utleniania

cykloheksenu, co wskazuje na obecność na powierzchni tych materiałów centrów red-ox. Wykazano, iż formy wodorowe otrzymanych materiałów miedziokrzemowych wykazują znaczącą aktywność w procesie redukcji NO propenem.

4.2.3. Uporządkowane materiały mezoporowate o strukturze SBA-3

Zeolity oraz materiały zeolitopodobne zyskały olbrzymie znaczenie w przemyśle jak i przyczyniły się do rozwoju badań podstawowych dotyczących selektywnej adsorpcji, wymiany jonowej czy katalizy [13, 14]. Mikroporowate sita molekularne pozwalają jednak głównie na selektywną adsorpcję oraz katalityczne przekształcanie stosunkowo małych cząsteczek, które są zdolne dostać się do wnętrza systemu ich porów. Z tego względu podejmowane były i ciągle są próby otrzymania materiałów o średnicy porów większej niż te w zeolitach. Dotychczasowe badania pozwoliły na otrzymanie, pod koniec XX wieku, nowej rodziny mezoporowatych sit molekularnych M41S, posiadających amorficzne ściany i wykazujących uporządkowany system mezoporów [15]. Materiały te były układami krzemionkowymi, co ograniczało ich bezpośrednie zastosowanie jako katalizatorów. Od czasów odkrycia materiałów M41S prowadzone są intensywne badania nad syntezą materiałów mezoporowatych o nowych strukturach, różnym składzie chemicznym i różnej średnicy porów [2], co może przyczynić się do zwiększenia ich szans aplikacyjnych w katalizie, rozdziale czy adsorpcji.

Dużą grupę mezoporowatych materiałów krzemionkowych stanowią materiały grupy SBA-n syntezowane w warunkach odmiennych niż te z grupy MCM-n. Materiały te są znacznie trwalszymi materiałami pod względem hydrotermalnym w porównaniu z materiałami MCM-n ze względu na ich grubsze ściany jak i obecność mikroporów łączących mezopory. Materiały te są również głównie materiałami krzemionkowymi. Wprowadzenie do ich szkieletu atomów większości metali poprzez bezpośrednią syntezę jest jednak utrudnione ze względu na silnie kwaśne środowisko syntezy ($\text{pH} < 1$) utrudniające tworzenie wiązań metal-O-Si dlatego dotychczasowe próby wprowadzenia atomów metali do szkieletu materiałów typu SBA-n odbywały się głównie po zakończonej syntezie (metody „post-syntezy”). Metody te mają jednak liczne wady, tj. ich wieloetapowość, nierównomierne rozmieszczenie wprowadzonych miejsc aktywnych, jak również tworzenie pozaszkieletowych, tlenkowych form wprowadzanego heteroatomu mogących blokować pory. Dlatego istotne jest opracowanie jednoetapowej metody pozwalającej na otrzymanie metalokrzemianów o strukturze SBA-n o dobrze uporządkowanej strukturze i jednorodnej dystrybucji heteroatomów w szkielecie. W momencie podejmowania prac istniały doniesienia literaturowe przedstawiające bezpośrednią syntezę metalokrzemianowych materiałów SBA-15, SBA-16 i SBA-1, zawierających żelazo, glin, niob czy wanad. Istniała natomiast tylko jedna praca dotycząca syntezy metalokrzemianowego materiału o

strukturze SBA-3 zawierającego niob. W pracy tej wykazano ponadto wyższą aktywność katalityczną materiałów NbSBA-3 w procesie utleniającego odwodornienia propanu i utleniania cykloheksenu w porównaniu z aktywnością materiałów NbSBA-15 [16]. Kolejną przesłanką skłaniającą mnie do podjęcia próby wprowadzenia heteroatomów do struktury SBA-3 były wyniki prac prowadzonych w naszym zespole dotyczących badania katalizatorów wanadowych osadzonych na krzemionkowych materiałach mezoporowatych w procesie epoksydacji propenu za pomocą N_2O . Badania te wykazały, że katalizator wanadowy otrzymany z wykorzystaniem materiału krzemionkowego o strukturze SBA-3 jest najbardziej efektywnym, spośród badanych, katalizatorem otrzymywania tlenku propylenu (PO) [17]. Wykazano, że izolowane formy wanadowe na powierzchni nośnika są odpowiedzialne za selektywność do PO. Z kolei w licznych pracach jako zaletę bezpośredniej syntezy uporządkowanych mezoporowatych wanadokrzemianów podawano możliwość otrzymywania materiałów o dużej dyspersji izolowanych form wanadowych decydujących o ich wyższej aktywności katalitycznej w porównaniu z katalizatorami wanadowymi osadzonymi na nośnikach krzemionkowych m.in. w reakcjach utleniającego uwodornienia [18, 19]. Wszystkie te przesłanki skłoniły mnie do podjęcia próby bezpośredniej syntezy materiałów wanadokrzemianowych o strukturze SBA-3. Realizacji tego problemu dotyczy praca [H9]. **Jest to pierwsza praca dotycząca otrzymywania materiałów VSBA-3 w wyniku bezpośredniej syntezy.** W pracy zawarta jest pełna charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów. Zbadana została również ich aktywność katalityczna w procesie selektywnego utleniania propenu z użyciem N_2O . **Jest to pierwsza praca dotycząca zastosowania uporządkowanego materiału mezoporowatego zawierającego wanad w szkieletcie jako katalizatora epoksydacji propenu.**

W pracy [H5] omówiono natomiast próby wprowadzenia glinu do szkieletu materiału o strukturze SBA-3. **Są to pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące otrzymania glinokrzemianowych materiałów o strukturze SBA-3 bezpośrednio podczas syntezy.** Wprowadzenie atomów glinu do szkieletu materiałów mezoporowatych powoduje wygenerowanie centrów kwasowych, jednak moc tych centrów jest znacznie niższa w porównaniu z mocą centrów obecnych w krystalicznych zeolitach [20]. Materiały takie mogą być wykorzystywane w procesach, dla których korzystna jest obecność słabych centrów kwasowych (np. izomeryzacja olefin, otrzymywanie eteru MTBE), jak również mogą być wykorzystane jako nośniki w katalizatorach (np. dla katalizatorów stosowanych w uwodornieniu związków aromatycznych) [21, 22]. Zaletą stosowania materiałów mezoporowatych jako nośników jest ich duża powierzchnia właściwa pozwalająca na otrzymanie dobrze zdyspergowanej fazy aktywnej. Z tego powodu jeden z naszych materiałów glinokrzemianowych o strukturze SBA-3 został zastosowany jako nośnik katalizatora irydowego, a jego aktywność katalityczna została zbadana w procesie wodoroodchlorowania trichloroetyleny.

Aktywność katalizatora na nośniku glinokrzemianowym została porównana z aktywnością Ir osadzonego na krzemionkowym nośniku SBA-3 [H8]. Są to **pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania materiałów o strukturze SBA-3 jako nośników i irydu metalicznego jako fazy aktywnej w katalizatorach procesu wodoroodchlorowania trichloroetylenu, reakcji ważnej z punktu widzenia oczyszczania wody ze związków chloroorganicznych.**

W trakcie badań dotyczących otrzymywania zarówno materiałów AISBA-3 [H5] jak i VSBA-3 [H9] zbadano wpływ warunków syntezy (pH), źródła heteroatomu (Al, V) na ilość heteroatomów wprowadzonych do struktury oraz właściwości teksturalne i katalityczne otrzymanych materiałów. W przypadku otrzymywania materiałów glinokrzemianowych zbadano również wpływ ilości heteroatomu w mieszaninie reakcyjnej (Si/Al=50-2) na jego zawartość w szkielecie.

Analiza ICP wykazała, iż wprowadzenie wanadu było możliwe w całym badanym zakresie pH, natomiast w przypadku glinu możliwe było jego wprowadzenie jedynie w przypadku syntez prowadzonych w podwyższonym pH (2,2 lub 3,1). Zawartość metalu w materiałach glinokrzemianowych po syntezie podobnie jak dla materiałów wanadokrzemianowych otrzymanych przy użyciu VOSO_4 była jednak znacznie niższa niż w żelu reakcyjnym niezależnie od jego wartości pH. Zastosowanie NH_4VO_3 pozwalało natomiast na wprowadzenie ilości wanadu porównywalnych z jego zawartością w żelu reakcyjnym w przypadku preparatów otrzymanych w podwyższonym pH.

Dla materiałów glinokrzemianowych obserwowano wzrost zawartości glinu w otrzymanych preparatach wraz ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej [H5]. Różnice w zawartości glinu w preparatach są związane z różnicami ładunku reagujących ze sobą form glinowych i krzemowych. W silnie kwaśnym środowisku ($\text{pH} < 1$) w mieszaninie reakcyjnej istnieją kationy Al^{3+} oraz dodatnio naładowane formy krzemionkowe, które ze względu na ten sam ładunek nie oddziałują ze sobą. Dlatego atomy glinu nie są wprowadzane do struktury. Wzrost pH powyżej punktu izoelektrycznego krzemionki ($\text{pH} > 2$) powoduje, że formy krzemionkowe posiadają ładunek ujemny, co sprzyja oddziaływaniu z kationami Al^{3+} . Porównanie zawartości glinu dla materiałów otrzymanych w tych samych warunkach, ale z użyciem różnych źródeł glinu, wskazuje, że zastosowanie azotanu i siarczanu powodowało otrzymanie materiałów o niższych zawartościach glinu w porównaniu z materiałami otrzymanymi z użyciem $\text{Al}(\text{izop})_3$. Biorąc pod uwagę, że warunki syntezy były podobne (pH, czas syntezy) różnice w ilości wprowadzanych atomów Al mogą być związane z różną reaktywnością zastosowanych źródeł glinu w tworzeniu wiązań z oligomerami krzemionkowymi w procesie tworzenia struktury. Preparaty uzyskane przy użyciu nieorganicznych źródeł glinu (azotan lub siarczan) wykazywały podobną zawartość Al. Znacznie wyższa zawartość Al w materiałach otrzymanych przy użyciu $\text{Al}(\text{izop})_3$ mogła wynikać z obecności izopropanolu wytworzonego w wyniku

hydrolizy izopropanolanu glinu, który wpływa na polarność mieszaniny reakcyjnej ułatwiając oddziaływanie kationów Al^{3+} z tworzonym szkieletem krzemionkowym.

W przypadku syntezy materiałów VSBA-3 [H9] otrzymywanych z zastosowaniem VO_4 w kwaśnym środowisku ($\text{pH} < 1$) oddziaływanie istniejących kationów VO^{2+} z dodatnio naładowanymi formami krzemionkowymi jest utrudnione z powodu tego samego ładunku, co ogranicza ilość wprowadzonych atomów wanadu. W przypadku syntez tej serii w podwyższonym pH z powodu przekształcenia kationu VO^{2+} podczas syntezy (wg równania: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HO}-\text{V}=\text{O}]^+ + \text{H}^+$) generującego H^+ następuje obniżenie pH mieszaniny poniżej punktu izoelektrycznego krzemionki ($\text{pH} < 2$) utrudniając oddziaływanie pomiędzy istniejącymi formami wanadowymi i krzemionkowymi.

Analiza XRD otrzymanych materiałów w zakresie niskich kątów wykazała poprawną strukturę SBA-3 niezależnie od zastosowanego źródła glinu czy wanadu jak i pH mieszaniny reakcyjnej. Jedynie preparaty wanadokrzemianowe otrzymane przy użyciu NH_4VO_3 oraz glinokrzemianowe wszystkich serii zsyntezowane w wyższym pH (~ 3) wykazywały mniejsze uporządkowanie mezoporów. Intensywność refleksów dla materiałów AISBA-3 oraz VSBA-3 była wyższa niż dla krzemionkowych SBA-3 otrzymanych w tych samych warunkach pH. Wskazuje to na lepsze uporządkowanie tych materiałów w porównaniu z krzemionkowymi materiałami SBA-3, co jest wynikiem promującej roli anionu, wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej wraz z glinem/wanadem, wpływającej na oddziaływanie surfaktantu z fazą krzemionkową, powodując skrócenie czasu syntezy. Porównanie rentgenogramów i widm ^{29}Si MAS NMR dla preparatów krzemionkowych zsyntezowanych w różnym czasie w obecności NaNO_3 , Na_2SO_4 oraz bez udziału dodatkowego anionu wykazało, że tworzenie uporządkowanej struktury SBA-3 przebiega szybciej w obecności anionów azotanowych (V) i siarczanowych (VI) niż bez ich udziału [H5]. Analizy te wykazały, że anion azotanowy jest skuteczniejszym promotorem. Szybkość procesu tworzenia struktury SBA-3 wpływała na właściwości teksturalne otrzymanych materiałów. Materiały krzemionkowe posiadają niższe wartości powierzchni właściwych i objętości porów w porównaniu z materiałami glinokrzemianowymi otrzymanymi w takich samych warunkach [H5, H8]. Nie obserwowano natomiast różnic we właściwościach teksturalnych materiałów wanadokrzemianowych w porównaniu z krzemionkowymi otrzymywanymi w tych samych warunkach [H9]. Seria materiałów glinokrzemianowych otrzymanych w obecności $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ wykazywała wyższe wartości powierzchni właściwych w porównaniu z serią materiałów otrzymanych z udziałem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Tabela 1). Dla obu tych serii obserwowano wzrost powierzchni właściwej wraz ze wzrostem zawartości źródła glinu, co było związane ze wzrostem ilości jonu promującego w mieszaninie reakcyjnej. Podobnej zależności nie obserwowano dla serii otrzymanej z udziałem izopropanolanu glinu, co wskazuje na brak efektu promującego izopropanolanu. Wraz ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej obserwowano zmniejszenie powierzchni właściwej i objętości

porów dla serii preparatów glinokrzemianowych, co związane jest ze wzrostem szybkości kondensacji krzemionki i jej słabszym oddziaływaniem z micelami surfaktantu, a w konsekwencji z gorszym uporządkowaniem otrzymanych materiałów. Efekt ten był mniej widoczny w przypadku serii materiałów VSBA-3 (Tabela 1) otrzymanych z użyciem VOSO_4 , co jest najprawdopodobniej związane z obniżaniem pH mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy w wyniku przekształcenia kationu VO^{2+} generującego H^+ [H9]. Obniżanie wielkości powierzchni właściwej i objętości porów wraz ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej obserwowano natomiast dla serii materiałów otrzymanych z użyciem NH_4VO_3 jako prekursora wanadu. Jednak w przypadku tych materiałów jest to głównie spowodowane blokowaniem porów pozaszkieletowymi formami wanadu zarejestrowanymi technikami TEM, XRD i UV-Vis.

Tabela 1. Skład chemiczny oraz właściwości teksturalne wybranych preparatów o strukturze SBA-3.

Próbka	Warunki syntezy			Si/Me (ICP)	S_{BET}^a [m^2g^{-1}]	V_t^b [cm^3g^{-1}]	D^c [nm]
	źródło Me	pH	Si/Me _(żel)				
Si-0	-	< 1	∞	-	1071	0,49	2,45
50Al-0(n)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	< 1	50	∞	1269	0,66	2,37
Si-2	-	2,2	∞	-	953	0,46	2,66
20Al-2(n)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2,2	20	314	1331	0,76	2,30
10Al-2(n)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2,2	10	135	1557	0,78	2,00
20Al-3(n)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3,1	20	178	1327	0,71	2,13
10Al-3(n)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3,1	10	103	1498	0,70	1,88
20Al-2(s)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2,2	20	357	1261	0,69	2,19
10Al-2(s)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2,2	10	169	1354	0,73	2,16
10V-1(s)	VOSO_4	< 1	10	165	1411	0,74	2,09
10V-2(s)	VOSO_4	2,2	10	140	1275	0,73	2,29
10V-1(m)	NH_4VO_3	< 1	10	354	1370	0,73	2,10
10V-2(m)	NH_4VO_3	2,2	10	14	1020	0,58	2,27

^apowierzchnia właściwa wg metody BET, ^bcałkowita objętość porów, ^cśrednia średnica porów

Obecność glinu w pozycjach szkieletowych potwierdziła analiza ^{27}Al MAS NMR (sygnał przy 46 ppm pochodzący od tetraedrycznie skoordynowanego atomu glinu) [H5]. Brak sygnału od glinu w koordynacji oktaedrycznej dla preparatów po syntezie jak i prażonych wskazywał na nieobecność pozaszkieletowych form glinu. Sygnał ten (przy ~ 0 ppm) pojawiał się jedynie dla prażonych preparatów o najwyższej zawartości glinu, co wskazywało na migrację części atomów glinu w pozycje pozaszkieletowe podczas obróbki termalnej stosowanej w celu usunięcia organicznego środka

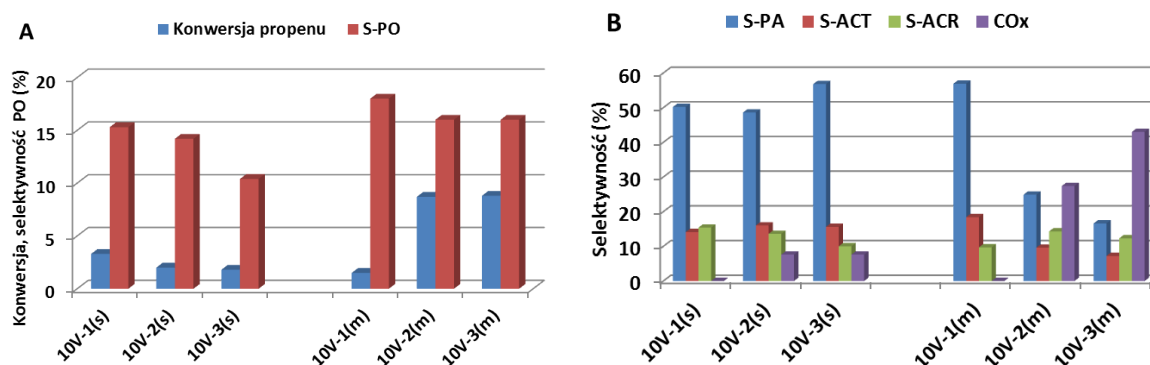
porotwórczego. **Szkieletowa pozycja atomów wanadu została potwierdzona** natomiast metodą UV-vis (pasma poniżej 300 nm) oraz techniką H₂-TPR (maksimum sygnału ok. 480 °C) [H9]. Obie te techniki wskazywały na obecność w otrzymanych materiałach **dobrze zdyspergowanych, izolowanych, tetraedrycznych form wanadu w otoczeniu atomów tlenu pochodzących od tetraedrów SiO₄**. Poszerzenie piku H₂-TPR oraz obecność pasm w widmach UV-vis powyżej 300 nm **dla preparatów o najwyższej zawartości wanadu** (otrzymanych przy zastosowaniu NH₄VO₃) **wskazywało na obecność również dobrze zdyspergowanych oligomerycznych i polimerycznych form wanadu (V_xO_y) dla tych materiałów.**

Analiza NH₃-TPD oraz FTIR zaadsorbowanej pirydyny zarówno dla materiałów AISBA-3 jak i VSBA-3 wskazywała na obecność centrów kwasowych o różnej mocy z przewagą **centrów o umiarkowanej mocy**. Badania w podczerwieni zaadsorbowanej pirydyny wskazywały na **obecność centrów kwasowych Lewisa i Brönsteda z przewagą centrów Lewisa** zarówno dla materiałów AISBA-3 jak i VSBA-3. Jedynie seria preparatów otrzymanych przy użyciu siarczynu (VI) glinu nie wykazywała obecności centrów kwasowych Brönsteda, niezależnie od zawartości glinu. Ilość centrów kwasowych określona na podstawie intensywności pasma przy 1490 cm⁻¹ (pochodzącego od centrów kwasowych Lewisa i Brönsteda) oraz ilości zaadsorbowanego amoniaku (NH₃-TPD) korelowała z zawartością heteroatomów (Al lub V) w otrzymanych materiałach i była największa dla serii preparatów glinokrzemianowych otrzymanych przy użyciu Al(izop)₃ oraz wanadokrzemianowych otrzymanych przy użyciu NH₄VO₃ w podwyższonym pH. Ilość ta wzrastała również wraz ze wzrostem zawartości glinu w mieszaninie reakcyjnej dla każdej serii.

Obecność centrów kwasowych znajdowała potwierdzenie w aktywności otrzymanych materiałów w reakcji rozkładu 2-propanolu. Zarówno materiały glinokrzemianowe jak i wanadokrzemianowe wykazywały aktywność katalityczną w reakcji rozkładu 2-propanolu do propenu na centrach kwasowych. Aktywność katalityczna korelowała z zawartością heteroatomów w preparatach. Preparaty o najwyższych zawartościach glinu wykazywały również aktywność w reakcji krakingu kumenu (11-13%), co wskazuje na obecność pewnej ilości centrów mocnych.

Otrzymane materiały wanadowokrzemianowe o strukturze SBA-3 wykazywały znaczną aktywność w reakcji epoksydacji propenu [H9]. Jednak ani zawartość wanadu, ani rodzaj użytego prekursora wanadu nie wpływały znacząco na selektywność do tlenku propenu (PO) (Rys. 4A). Preparaty o niższej zawartości wanadu (<1% wag.), wykazywały selektywność głównie do aldehydu propionowego (50%), widoczne były również pewne ilości akroleiny i acetonu (8-15%). Wraz ze wzrostem zawartości wanadu w preparatach obserwowano w produktach zwiększenie udziału tlenków węgla kosztem aldehydu propionowego (Rys. 4B). Jak wynika z analiz UV-vis i TPR w preparatach o najwyższej zawartości wanadu oprócz izolowanych tetraedrycznych form wanadu

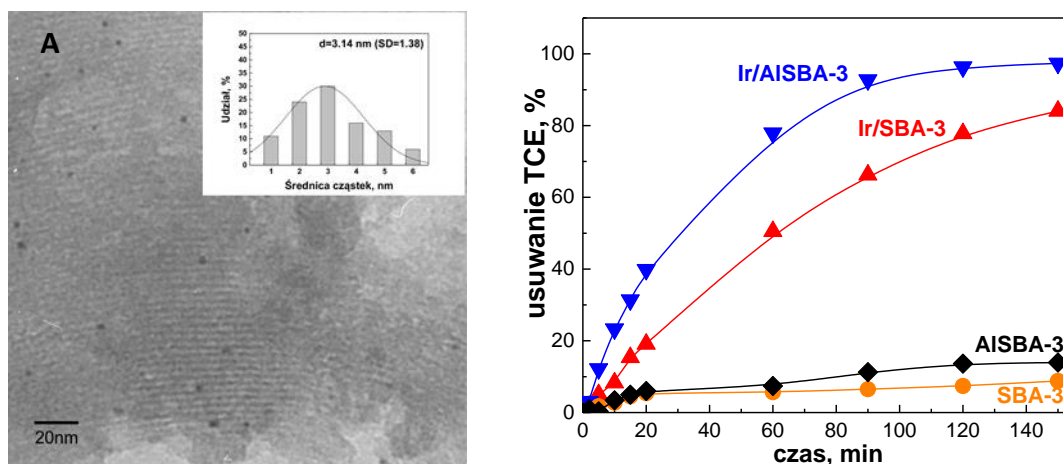
obecne są również polimeryczne ugrupowania wanadowe. Te ostatnie odpowiedzialne są za reakcje całkowitego utlenienia propenu do CO_x [23]. Ponadto selektywność do CO_x korelowała z kwasowością katalizatorów. Jak wykazała analiza NH_3 -TPD oraz FTIR (pirydyna) liczba centrów kwasowych (zwłaszcza centrów Lewisa) wzrasta wraz ze wzrostem zawartości wanadu. Produkty utlenienia są silnie adsorbowane na tych centrach, a ich oddziaływanie z polimerycznymi formami wanadu powoduje całkowite przekształcenie do tlenków węgla. Aktywność katalizatorów obu serii przeliczona na ilość propenu przekształconego do PO na centrum wanadowym na jednostkę czasu (wartość TOF) wskazuje, że **w przypadku materiałów o niskiej zawartości wanadu, pomimo niskiej konwersji, wartość TOF, obrazująca aktywność jednego centrum jest wyższa niż dla materiałów o wysokiej zawartości wanadu. Wskazuje to, że część atomów wanadu w materiałach o wysokiej zawartości V jest mniej aktywna lub całkowicie nieaktywna w procesie tworzenia tlenku propylenu, natomiast uczestniczy w procesach całkowitego spalania.**



Rys. 4. Aktywność katalityczna i selektywność do PO (A) oraz pozostałych produktów (B) w procesie epoksydacji propenu dla materiałów VSBA-3 [H9].

Wybrane materiały krzemionkowy i glinokrzemianowy o strukturze SBA-3 zostały wykorzystane jako nośniki w katalizatorach irydowych, a aktywność katalityczna tak uzyskanych katalizatorów została zbadana w reakcji wodoroodchlorowania trichloroetyleny [H8]. Katalizatory otrzymywane były metodą impregnacji z wykorzystaniem $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ jako źródła irydu. Zastosowana procedura syntezy i aktywacji katalizatora (redukcja w wodrze) pozwalała na zachowanie uporządkowanej struktury nośników (XRD, TEM) jak również nie wpływała na ich właściwości teksturalne (BET). Analiza XRD, TEM oraz chemisorpcja wodoru wskazywała na otrzymanie katalizatorów o dobrze zdyspergowanej fazie aktywnej ($D = 42-46\%$) zawierającej cząsteczki irydu o małych rozmiarach (2,4-2,7nm) – Rys. 5A. Zastosowanie nośników o różnym składzie chemicznym (i różnej kwasowości) wpływało na ich oddziaływanie z prekursorem irydu. Maksimum redukcji irydu (H_2 -TPR) obserwowane w wyższej temperaturze na nośniku glinokrzemianowym w stosunku do temperatury redukcji na nośniku krzemionkowy wskazywało na silniejsze oddziaływania nośnika AISBA-3 z prekursorem irydu

(karbonylem irydu). Mniejsza podatność na utlenienie Ir⁰ na nośniku AISBA-3 również potwierdziła jego silniejsze oddziaływanie z tym nośnikiem (analiza XPS).



Rys. 5. Przykładowe zdjęcie TEM katalizatora irydowego na nośniku SBA-3 (A) oraz porównanie aktywności katalizatorów w reakcji wodoroodchlorowania TCE [H8].

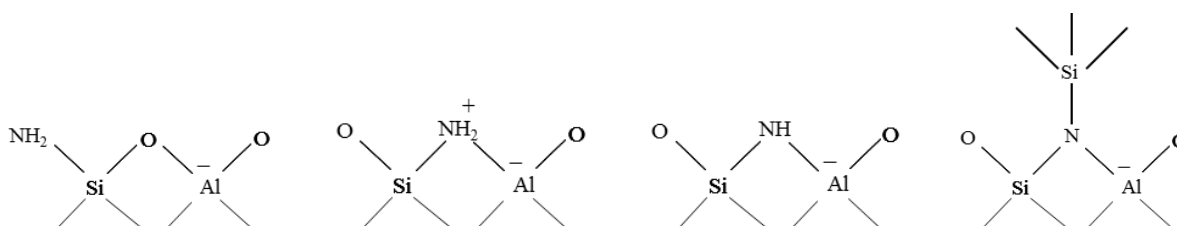
Otrzymane katalizatory irydowe wykazywały wysoką aktywność w reakcji wodoroodchlorowania trichloroetylenu. Wyższą aktywność wykazywał katalizator osadzony na nośniku glinokrzemianowym. Z uwagi na fakt, że oba badane katalizatory wykazywały podobną dyspersję i wielkość cząstek Ir⁰, różnice w ich aktywności wynikają z różnego uporządkowania, hydrofobowości i kwasowości zastosowanych nośników. Katalizator z AISBA-3 wykazywał też wyższą selektywność do etenu w porównaniu z katalizatorem osadzonym na krzemionkowym SBA-3, co związane jest z obecnością centrów kwasowych Lewisa na nośniku glinokrzemianowym, które wpływają korzystnie na przebieg procesu wodoroodchlorowania. Charakterystyka katalizatorów po przeprowadzonej reakcji wykazała ich trwałość w stosowanych warunkach (zachowana struktura uporządkowana, jedynie nieznaczna aglomeracja cząstek irydu). Istotne znaczenie ma w tym przypadku hydrofobowość katalizatorów zapobiegająca zatruceniu fazy aktywnej, jej wymywaniu jak również jej aglomeracji.

Podsumowanie: Uzyskane wyniki wykazały możliwość otrzymania materiałów wanadokrzemianowych o strukturze SBA-3 o wysokiej dyspersji izolowanych jonów wanadu aktywnych w procesie epoksydacji propenu przy użyciu N₂O. W przypadku materiałów o wyższych zawartościach wanadu część wanadu tworzy polimeryczne formy tlenkowe o stosunkowo wysokiej kwasowości, która wpływa niekorzystnie na selektywność w procesie epoksydacji propenu.

Wykazano po raz pierwszy, że katalizatory irydowe mogą być aktywnymi katalizatorami stosowanymi do oczyszczania wody ze związków chloroorganicznych. Korzystniejszym nośnikiem niż krzemionkowy SBA-3 okazał się, otrzymany przeze mnie po raz pierwszy, glinokrzemianowy nośnik o tej strukturze.

4.2.4. Synteza azotowych odpowiedników tlenkowych sit molekularnych (nitrydozeolity)

Moje prace dotyczące modyfikacji szkieletu sit molekularnych dotyczyły również zupełnie nowatorskiej drogi modyfikacji sit molekularnych, polegającej na zamianie tradycyjnych tlenkowych łączników atomów szkieletowych (głównie Al i Si) na połączenia azotowe (np. -NH-). Układy, w których tetraedry szkieletowe, w przeciwieństwie do zeolitów i materiałów zeolitopodobnych, połączone są za pośrednictwem atomów azotu nazywane są nitrydozeolitami. W literaturze przedstawione zostały udane próby zastąpienia szkieletowych atomów tlenu atomami siarki otrzymując tzw. tiozeolity [24]. Materiały te okazały się jednak nietrwałe termicznie oraz podatne na hydrolizę. Wśród potencjalnych atomów, mogących zastąpić tlen, rozpatruje się jedynie te z najbliższego otoczenia tlenu w układzie okresowym. Poza siarką najbardziej obiecującym pod względem fizyko-chemicznym jest azot. Anion tlenkowy jest izoelektronowy z anionem -NH-, znane są również bardzo trwałe układy azotkowo-krzemowe (typu Si_3N_4) zaliczane do tzw. nowych ceramik. Posiadają one właściwości mechaniczne zbliżone do diamentu, oraz wykazują bardzo dużą stabilność termiczną. W momencie podejmowania prac próby otrzymywania nitrydozeolitów prowadzone były przez nieliczne grupy badawcze. Prowadzono syntezy wysokotemperaturowe bez udziału rozpuszczalników otrzymując materiały krystaliczne o strukturze analogicznej do sodalitu, zawierające azot szkieletowy lub polegające na modyfikacji tlenkowych sit molekularnych poprzez wysokotemperaturową obróbkę amoniakiem [25, 26]. W tej ostatniej metodzie jedynie częściowo zastąpiono szkieletowe atomy tlenu azotem, a substytucja nie prowadziła do uzyskania trwałych produktów. Innym podejściem jest **otrzymywaniu azotowych odpowiedników tlenkowych sit molekularnych na drodze analogicznej do syntezy solwotermalnej** stosowanej w naszej grupie badawczej.

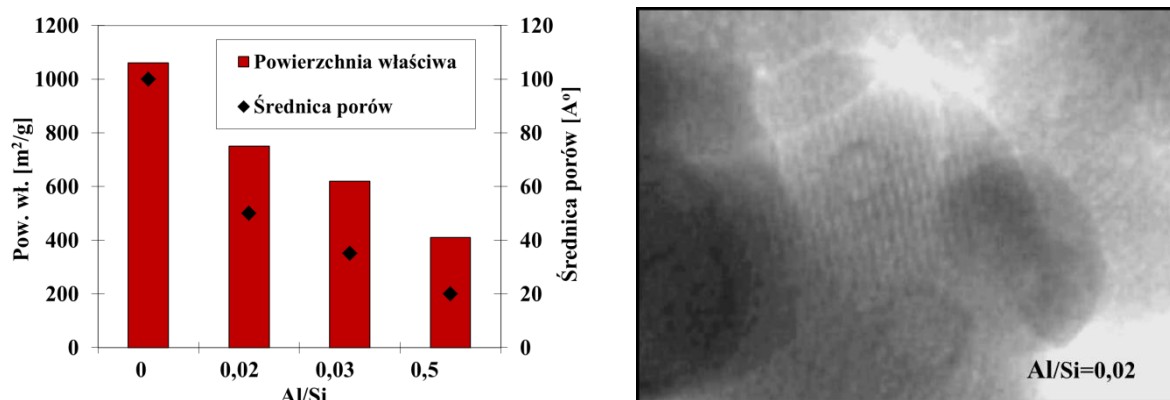


Rys. 6. Przykładowe połączenia azotowe w szkielecie sit molekularnych.

Prowadzone przeze mnie badania zostały skoncentrowane na otrzymaniu glinokrzemowych analogów zeolitów przy użyciu SiCl_4 (źródło krzemu) oraz różnych źródeł glinu (AlCl_3 , metalicznego glinu oraz $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$) oraz nitrydowych pochodnych zawierających fosfor (PCl_5) oraz krzem (SiCl_4), cynk (Zn_{met}), glin (AlCl_3), bor (BCl_3) lub cynę (SnCl_4) w szkielecie. Najbardziej obiecujące wyniki, zebrane w pracy [H2], otrzymano w przypadku materiałów glinokrzemowych. W pierwszym etapie chlorek

krzemu i glinu (razem lub oddzielnie) poddawano amonolizacji, a oczyszczone z chlorku amonu produkty poddawane były obróbce analogicznie do hydrotermalnej krystalizacji zeolitów w obecności czynnika alkalicznego (NaNH_2) w środowisku amoniaku lub innego rozpuszczalnika o podobnych właściwościach. Otrzymany diimidek krzemu ($\text{Si}(\text{NH}_2)_2$) uważany był za analog SiO_2 , a ugrupowania glin-azot jako analogi Al_2O_3 , NaNH_2 stanowił analog NaOH , a zamiennikiem wody był najczęściej ciekły amoniak. Chociaż amoniak jest uważany za analog wody, jednak właściwości tych związków znacznie się różnią. Temperatura wrzenia NH_3 wynosi $-33\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura krytyczna $120\text{ }^\circ\text{C}$. Krystalizacja w podwyższonych temperaturach byłaby więc trudna i wymagałaby użycia specjalnych autoklawów odpornych na bardzo wysokie ciśnienia. Dlatego też syntezy prowadzono w stosunkowo niskich temperaturach lub stosowano inne rozpuszczalniki aprotyczne takie jak acetonitryl, nitrobenzen, czy formamid, aby zapewnić wyższą temperaturę krystalizacji. W niektórych eksperymentach zamiast AlCl_3 stosowano inne źródła glinu, tj. glin metaliczny. W przypadku zastosowania Al_{met} był on roztwarzany w amidku sodu lub potasu otrzymanym w wyniku reakcji metalu z ciekłym amoniakiem. Zupełnie nowym podejściem było zastosowanie heksafluorokrzemianu glinu ($\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$). W pierwszym etapie otrzymywany był kwas heksafluorokrzemowy poprzez działanie kwasu fluorowodorowego na krzemionkę. Następnie w uzyskanym kwasie poddawano roztwarzaniu glin metaliczny otrzymując pośredni substrat będący jednocześnie źródłem krzemu i glinu. W niektórych przypadkach do mieszaniny poddawanej krystalizacji dodawano potencjalne czynniki kierujące krystalizacją (templaty), na których miała obudowywać się powstająca struktura.

W wyniku amonolizy i oczyszczania z NH_4Cl otrzymywano amorficzne, **porowate krzemowo-glinowe pochodne nitrydowe o wysokiej powierzchni właściwej (BET), wąskiej dystrybucji porów i dobrze uporządkowanym systemie porów (TEM)** (Rys. 7). Otrzymane preparaty wykazywały obecność wiązań N-H oraz Si_2N (FTIR) oraz wykazywały aktywność katalityczną w reakcjach



Rys. 7. Powierzchnie właściwe i średnica porów (A) oraz przykładowe zdjęcie TEM (B) preparatów otrzymanych przez wspólne amonowanie SiCl_4 i AlCl_3 [**H2**].

kwasowych (rozkład 2-propanolu). Krystalizacja otrzymanych preparatów pośrednich w większości przypadków nie prowadziła do otrzymania krystalicznych, porowatych materiałów, natomiast powodowała znaczny spadek powierzchni właściwej preparatów.

Krystaliczne, ale nieporowate produkty otrzymywano w przypadku zastosowania metalicznego glinu roztworzonego w NaNH_2 ($\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$) oraz w przypadku użycia $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$. Wprowadzenie stosowanych templatów do mieszaniny poddawanej krystalizacji nie poprawiało struktury porowatej otrzymanych materiałów. Preparat otrzymany z użyciem $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ wykazywał wysoką stabilność termiczną (N_2 , 900 °C), ale małą stabilność chemiczną (ulegał hydrolizie). Zastosowanie $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ prowadziło do otrzymania preparatów o niskiej stabilności termicznej i chemicznej.

Podsumowanie: Otrzymane do tej pory wyniki wskazują na możliwość otrzymywania krystalicznych materiałów zawierających atomy azotu w pozycjach szkieletowych w stosunkowo niskich temperaturach. Materiały takie charakteryzowały się jednak niską stabilnością termiczną i wrażliwością na obecność wody.

4.2.5. Synteza materiałów porowatych z wykorzystaniem niekonwencjonalnych templatów (sacharoza)

Wiele sit molekularnych, zarówno mikroporowatych krystalicznych zeolitów i materiałów zeolitopodobnych jak i (głównie) materiałów mezoporowatych otrzymuje się przy udziale związków organicznych, które odgrywają decydującą rolę w tworzeniu odpowiedniej struktury porowatej (templat, czynnik porotwórczy). Ich rola nie jest do końca wyjaśniona, jednak bez ich udziału otrzymanie wielu struktur jest niemożliwe lub o wiele trudniejsze i mniej powtarzalne. Ich wadą jest jednak wysoka cena oraz niekiedy toksyczność, a także praktycznie brak możliwości ich regeneracji po zakończonej syntezie. Skłania to do szukania nowych, prostszych i tańszych środków kierujących krystalizacją, co ma decydujące znaczenie w przemysłowej produkcji sit molekularnych w dużej skali. Zdecydowana większość *templatów* zawiera w swym składzie grupy azotowe (aminowe) i przypuszcza się, że odgrywają one istotną rolę w początkowej nukleacji wstępnego żelu. Nie można wykluczyć, że podobne możliwości wykazują również inne grupy funkcyjne (np. wodorotlenowe) w innych związkach organicznych. W oparciu o takie założenia podjęłam **próby zastosowania węglowodanu jakim jest sacharoza jako środka porotwórczego** w syntezie porowatych krzemionek [H6]. Powodzenie takich badań mogłoby rozszerzyć arsenał materiałów porowatych o nowe struktury, a **dostępność, niska cena i nietoksyczność tego potencjalnego środka porotwórczego byłaby dodatkową zaletą w ewentualnych zastosowaniach przemysłowych otrzymanych materiałów**. Istnieją nieliczne doniesienia literaturowe na temat otrzymywania mezoporowatej

krzemionki w obecności węglowodanów (tj. D- glukoza, D- fruktoza, D-maltoza, sacharoza) jako czynników porotwórczych [27, 28]. W syntezach tego typu zakłada się tworzenie mezostruktury w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką cukru lub aglomeratami cząsteczek cukru a powierzchniowymi grupami silanolowymi krzemionki. Syntezy te prowadzone były głównie metodą zol-żel aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Główną wadą tej metody jest długotrwały czas syntezy (nawet do 2 miesięcy). Warunki przedstawionych w literaturze syntez z udziałem sacharozy nie wpływały na jej strukturę, a nieorganiczny prekursor kondensował na tworzących się kryształach cukru. Dlatego interesujące wydawało się sprawdzenie, czy chemiczna transformacja cukru podczas syntezy może wpłynąć korzystnie na strukturę porowatą otrzymanych produktów. W tym celu syntezy prowadzone były w różnych warunkach pH (1; 8; 12). W środowisku kwaśnym cukry złożone ulegają hydrolizie, a powstałe w jej wyniku cukry proste ulegają w tych warunkach degradacji do heterocyklicznych aldehydów (furfurale), które z kolei mogą ulegać polimeryzacji, tworząc długie, proste łańcuchy na których może kondensować prekursor nieorganiczny tworząc (po usunięciu komponentu organicznego przez kalcynację) strukturę mezoporowatą. Założono, że zastosowanie różnych warunków syntezy pozwoli na otrzymanie materiałów o różnych właściwościach teksturalnych. W ramach pracy zbadano nie tylko wpływ pH mieszaniny wyjściowej, ale również wpływ użytego źródła krzemu, stosunku molowego Si/sacharoza oraz temperatury na właściwości teksturalne otrzymanych materiałów [H6]. Analiza sorptometyczna otrzymanych materiałów (izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ typu IV) wykazała, że **tworzenie materiałów mezoporowatych** następuje jedynie w przypadku stosowania odpowiedniej ilości sacharozy w mieszaninie reakcyjnej (Si/sach. > 0,38), w warunkach umożliwiających tworzenie polimeru furfurylowego (pH=1) oraz zapewniających możliwość oddziaływań z nim ugrupowań krzemianowych. Porównując wielkości powierzchni właściwej i dystrybucję porów wykazano, iż **najlepsze wyniki uzyskuje się stosując TEOS jako źródło krzemu, prowadząc syntezy w środowisku kwaśnym w temperaturze pokojowej** (Tabela 2). Analiza XRD w zakresie niskich kątów oraz technika TEM wskazują na uporządkowanie powstających mezoporów tylko w niewielkich obszarach (tzw. struktura robakowata).

Zastosowanie otrzymanych materiałów krzemionkowych o optymalnych parametrach teksturalnych (wysoka powierzchnia właściwa, wąska dystrybucja porów) jako nośników katalizatorów wanadowych, pozwoliło na otrzymanie materiałów aktywnych w procesie epoksydacji propenu z użyciem N₂O jako utleniacza. Wykazano, że niewielkie różnice w parametrach teksturalnych nośników wpływały na rodzaj tworzących się form wanadowych oraz na czas kontaktu substratu z centrum aktywnym, co rzutowało na aktywność i selektywność otrzymanych katalizatorów.

Tabela 2. Właściwości teksturalne wybranych preparatów krzemionkowych otrzymanych w obecności sacharozy

Próbka	Źródło krzemu	S/Si	pH żelu	Temp. syntezy [°C]	S_{BET}^a [m ² /g]	V_t^b [cm ³ /g]	D^c [nm]
1	Szkło wodne	0,38	1	95	431	0,81	7,5
2	Szkło wodne	0,56	1	95	524	0,66	5,0
3	Szkło wodne	1,69	1	95	599	0,72	4,8
4	Szkło wodne	1,69	8	95	230	1,03	17,9
5	TEOS	0,56	1	95	607	0,61	4,0
6	TEOS	0,56	8	95	177	0,84	19,1
7	Szkło wodne	1,69	1	25	559	0,49	3,5
8	Szkło wodne	1,69	1	170	381	1,20	12,6
9	TEOS	0,56	1	25	808	0,60	3,0
10	TEOS	0,56	1	170	247	1,08	17,6

S- sacharoza, ^apowierzchnia właściwa wg metody BET, ^bcałkowita objętość porów, ^cśrednia średnica porów

Zastosowanie materiału o największej powierzchni właściwej jako nośnika pozwalało na otrzymanie głównie dobrze zdyspergowanych, izolowanych form wanadu aktywnych w procesie tworzenia tlenku propylenu. Ponadto wykazano, że katalizator ten wykazywał obiecującą aktywność i selektywność do PO w porównaniu z katalizatorem wanadowym na nośniku SBA-3 otrzymanym przy zastosowaniu konwencjonalnego surfaktanta (CTABr).

Podsumowanie: Wykazano, iż dobór odpowiednich parametrów syntezy pozwala na otrzymanie materiałów o dużych powierzchniach właściwych i wąskiej dystrybucji porów w zakresie mezoporów. Materiał o najlepszych parametrach teksturalnych, mimo braku uporządkowania, okazał się dobrym nośnikiem katalizatora wanadowego. Otrzymany katalizator wykazywał aktywność i selektywność do tlenku propylenu porównywalną z efektywnością katalizatora na bazie uporządkowanego SBA-3.

4.2.6. Modyfikacja szkieletu materiałów krzemionkowych – tworzenie defektów sieciowych

Krzemionkowe sita molekularne wykazują bardzo niską kwasowość, co wyklucza ich zastosowanie jako katalizatorów w reakcjach kwasowych. Jednak obojętność chemiczna i duża powierzchnia właściwa są zaletą w zastosowaniu ich jako nośników katalizatorów, np. metali szlachetnych stosowanych w wielu reakcjach [21]. Wykazano również, że silikalit-1 (krzemionka o strukturze MFI) dzięki obecności na swojej powierzchni prawie obojętnych grup silanolowych lub

grup OH o bardzo słabej mocy kwasowej jest efektywnym katalizatorem transformacji cykloheksanonu do ϵ -kapolaktamu (przegrupowanie Beckmanna) stosowanego w produkcji nylonu-6 [29]. Wykazano również, że obróbka krzemowych materiałów o strukturze MFI mieszaniną roztworów soli amonowej i zasady (np. alkiloaminy, NH_4OH czy wodorotlenku alkiloaminy) pozwala na wytworzenie dodatkowo różnego rodzaju defektów sieciowych wykazujących pewną kwasowość pozwalającą na zwiększenie aktywności i selektywności silikalitu-1 w procesie produkcji ϵ -kapolaktamu [30]. Obecność centrów kwasowych o umiarkowanej mocy jest niekiedy wystarczająca w różnego rodzaju procesach katalitycznych, np. procesach izomeryzacji olefin, podczas gdy mocne centra kwasowe katalizują dalsze, często niekorzystne przemiany. Wykazano również, że słabe centra kwasowe obecne w nośnikach katalizatorów uwodornienia zwiększają aktywność fazy aktywnej w procesie uwodornienia benzenu [22]. Nawiązując do poszukiwań katalizatorów/nośników o odpowiednich właściwościach kwasowych przeprowadzono modyfikacje silikalitów o strukturze MFI [H4] oraz handlowej krzemionki [H7] w celu wytworzenia w nich defektów sieciowych o właściwościach kwasowych o umiarkowanej mocy. Modyfikacje przeprowadzone zostały z zastosowaniem mieszaniny związków amonowych stosowanej również przez innych autorów ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$) jak również za pomocą roztworu NH_4Cl bez udziału alkaliów.

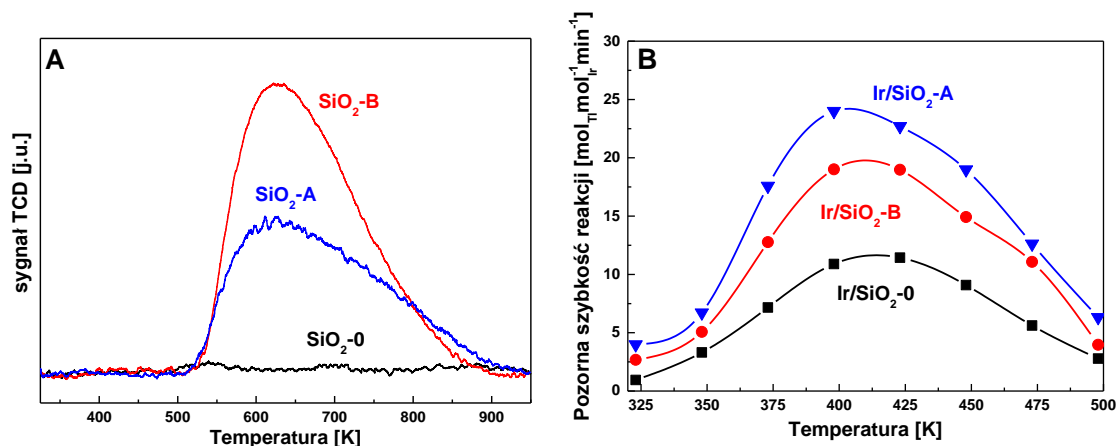
W pracy [H4] przedstawiono wyniki dotyczące generowania defektów sieciowych w silikalicie o strukturze MFI. Zbadano wpływ warunków syntezy (synteza z/bez starzenia żelu) jak również obróbki termicznej (temperatura 450 °C i 550 °C) oraz zastosowanych związków amonu generując różne pH (pH roztworu 5,5 lub 10,5) na ilość i rodzaj wytworzonych defektów. Wykazano, iż już krystalizacja silikalitu-1 bez tradycyjnego etapu starzenia żelu, w przeciwieństwie do syntezy ze starzeniem, prowadzi do otrzymania materiału zawierającego niewielką ilość defektów (FTIR, pasmo 3540 cm^{-1}). Jednak w obu przypadkach modyfikacja związkami amonu prowadzi do **tworzenia znacznie większej ilości defektów** (FTIR, pasma 3620-3210 cm^{-1}). Charakter i moc wytworzonych centrów kwasowych w modyfikowanych próbkach oceniano na podstawie ich aktywności w reakcjach testowych takich jak rozkład 2-propanolu, krawing kumenu oraz za pomocą NH_3 -TPD i spektroskopii FTIR zaadsorbowanej pirydyny. Badania te wykazały **wytworzenie centrów kwasowych typu Lewisa** (FTIR pirydyny, pasmo 1450 cm^{-1}) **o różnej mocy** (NH_3 -TPD – różne temperatury desorpcji amoniaku) w zależności od zastosowanych warunków modyfikacji. Zastosowanie do modyfikacji roztworu chlorku amonu (roztwór kwasowy) zamiast mieszaniny $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ (roztwór zasadowy) pozwoliło na wytworzenie większej liczby centrów kwasowych o wyższej mocy w przypadku materiału syntezowanego z etapem starzenia (NH_3 -TPD). Zastosowanie roztworu chlorku amonu w przypadku materiału otrzymanego bez etapu starzenia, powodowało wytworzenie mniejszej liczby centrów kwasowych, jednak o wyższej mocy w porównaniu z mocą centrów

wytworzonych przy udziale mieszaniny $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$. We wszystkich badanych przypadkach **korzystniejsze okazało się zastosowanie wyższej temperatury obróbki po przeprowadzonej modyfikacji związkami amonu**, czego dowodem była pojawiająca się aktywność otrzymanych materiałów w reakcji krakingu kumenu.

W ten sam sposób przeprowadzona została również **modyfikacja handlowej krzemionki (SiO_2) w celu wytworzenia jej właściwości kwasowych [H7]**. Otrzymane modyfikowane krzemionki zostały wykorzystane jako **nośniki irydu**, a ich aktywność zbadana została w procesie uwodornienia toluenu. Zalety krzemionki, takie jak: niska cena, stabilność termiczna, odporność chemiczna oraz nietoksyczność sprawiają, że jest ona jednym z najczęściej wykorzystywanych nośników w katalizie. Jednak w przypadku niektórych reakcji, tj. uwodornienie węglowodorów aromatycznych, katalizatory na nośnikach kwasowych (np. zeolitach) wykazują wyższą aktywność niż katalizatory osadzone na inertnej krzemionce. Zeolity wykazują jednak nieraz zbyt dużą kwasowość, przez co uprzywilejowane stają się reakcje uboczne, takie jak kraking oraz izomeryzacja. Ich wadą są również ograniczenia dyfuzyjne wynikające z wąskiej średnicy ich mikroporów.

Celem modyfikacji handlowej krzemionki było nadanie jej pewnych właściwości kwasowych, co zgodnie z danymi literaturowymi powinno prowadzić do zwiększenia aktywności katalitycznej otrzymanych katalizatorów irydowych w reakcjach uwodornienia związków aromatycznych.

Modyfikacja amorficznej krzemionki mieszaniną roztworów $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ wpływała na jej właściwości teksturalne (zmniejszenie powierzchni właściwej, zwiększenie średnicy porów), co było najprawdopodobniej związane z usuwaniem części atomów krzemu [H7]. Podobnego zjawiska nie obserwowano w przypadku krystalicznego silikalitu o strukturze MFI [H4], co wskazuje, że amorficzna krzemionka jest bardziej wrażliwa na warunki modyfikacji. **Obecność nowych defektów sieciowych** wytworzonych w wyniku modyfikacji roztworami soli amonowych potwierdziła analiza FTIR (pastylki w KBr – pasmo 960 cm^{-1} , tabletki samonośna – pasmo $3690\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ w zakresie grup hydroksylowych). Modyfikacje te prowadziły jedynie do wytworzenia centrów kwasowych typu Lewisa (FTIR pirydyny, pasmo 1455 cm^{-1}). Użycie roztworu zasadowego powodowało, podobnie jak w przypadku silikalitu-1 syntezowanego bez etapu starzenia, wytworzenie większej całkowitej ilości centrów kwasowych, ale z przewagą centrów o mniejszej mocy ($\text{NH}_3\text{-TPD}$, FTIR pirydyny). Krzemionka modyfikowana roztworem NH_4Cl charakteryzowała się natomiast mniejszą ilością centrów kwasowych, jednak z przewagą centrów o większej mocy (Fig. 8A). Różnice w kwasowości otrzymanych nośników wpływały na ich oddziaływanie z prekursorem fazy irydowej powodując różnice zarówno w wielkości cząstek Ir jak i ich dyspersji na badanych nośnikach. Zastosowanie nośnika z większym udziałem mocnych centrów kwasowych powodowało otrzymanie katalizatora o mniejszej dyspersji i większych cząstkach Ir^0 .



Rys. 8. Profile NH₃-TPD wyjściowej i modyfikowanych krzemionek (A) oraz wpływ nośnika na pozorną szybkość reakcji katalizatorów irydowych w reakcji uwodornienia toluenu (B) [H7].

Wyniki aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia toluenu wykazały, iż **katalizatory, w których nośnikami są modyfikowane krzemionki wykazują wyższą aktywność niż katalizatory osadzone na wyjściowej, niemodyfikowanej krzemionce** (Rys. 8B). Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi i wskazują na wyższą aktywność katalizatorów irydowych na nośnikach kwasowych w porównaniu z aktywnością katalizatorów na nośnikach obojętnych. Najbardziej aktywnym katalizatorem okazał się katalizator na nośniku modyfikowanym roztworem NH₄Cl (o niskiej dyspersji D= 42% i rozmiarze cząstek Ir⁰ ~3 nm). Nośnik ten charakteryzował się większym udziałem silniejszych centrów kwasowych i grup silanolowych w porównaniu z innymi badanymi nośnikami. Centra takie najprawdopodobniej ułatwiają adsorpcję i aktywację pierścienia aromatycznego, a grupy hydroksylowe ułatwiają migrację aktywowanego atomu wodoru do cząsteczki toluenu.

Podsumowanie: Badania dotyczące modyfikacji zarówno krystalicznych jak i amorficznych krzemionek roztworami soli amonowych i ich obróbki termicznej wskazują na możliwość wygenerowania centrów kwasowych o nieznaczonej mocy. Tak otrzymane materiały mogą być stosowane jako katalizatory w reakcjach wymagających udziału centrów kwasowych o umiarkowanej mocy. Wykazano, że zastosowanie modyfikowanych krzemionek jako nośników katalizatorów procesów uwodornienia pozwala na otrzymanie znacznie efektywniejszych katalizatorów w porównaniu z katalizatorem na krzemionce niemodyfikowanej.

4.3. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań syntezy i charakterystyki nowych sit molekularnych można zaliczyć:

1. Bezpośrednie zsyntezowanie po raz pierwszy mezoporowatych materiałów glinokrzemianowych i wanadokrzemianowych o strukturze SBA-3 oraz mikroporowatych cynokrzemianów o strukturze MFI zawierających Sn(II).
 - Wykazanie promującej roli anionów azotanowych (V) oraz siarczanowych (VI) w procesie tworzenia materiałów SBA-3.
 - Wyjaśnienie wpływu pH oraz zastosowanego źródła heteroatomu (Al, V) w procesie tworzenia metalokrzemianowych materiałów SBA-3.
 - Wykazanie różnic w właściwościach jonowymiennych i katalitycznych pomiędzy materiałami [Sn]MFI zawierającymi cynę (II) oraz cynę (IV).
2. Wykazanie aktywności katalitycznej (po raz pierwszy) materiałów wanadokrzemianowych o strukturze SBA-3 otrzymywanych w wyniku bezpośredniej syntezy w procesie epoksydacji propenu (z zastosowaniem N_2O).
3. Wykazanie aktywności katalitycznej (po raz pierwszy) katalizatorów irydowych w procesie wodoroodchlorowania trichloroetylenu oraz możliwości zastosowania materiałów SBA-3 jako nośników tych katalizatorów. Wykazanie korzystnego wpływu kwasowości nośnika AISBA-3 na aktywność katalizatora irydowego w procesie wodoroodchlorowania TCE.
4. Zastosowanie po raz pierwszy materiałów miedziokrzemowych o strukturze MFI w procesie redukcji NO i wykazanie ich aktywności i stabilności katalitycznej.
5. Wykazanie możliwości zastosowania sacharozy jako czynnika protwórczego do otrzymywania materiałów mezoporowatych.
 - Wykazanie możliwości zastosowania otrzymanych materiałów jako nośników katalizatora wanadowego i otrzymanie katalizatora wykazującego porównywalną aktywność katalityczną w reakcji epoksydacji propenu do aktywności katalizatora na nośniku SBA-3.
6. Wykazanie możliwości wytworzenia słabych centrów kwasowych w krystalicznych i amorficznych materiałach krzemionkowych za pomocą związków amonowych.
 - Otrzymanie katalizatorów reakcji przebiegających z udziałem słabych centrów kwasowych.
 - Zastosowanie zmodyfikowanych krzemionek jako nośników katalizatorów procesów uwodornienia związków aromatycznych i wykazanie korzystnego wpływu ich właściwości kwasowych na aktywność katalizatora irydowego w procesie uwodornienia toluenu.

Literatura

1. J. Čejka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 157 (2005) 111
2. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, J. Wiley & Sons (Asia) Pte LTD, Singapore, 2007
3. A. Corma, A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 157 (2005) 337
4. M. Shelef, *Chem. Rev.* 95 (1995) 209
5. M. Iwamoto, H. Yahiro, „Handbook of Zeolite Science and Technology”, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York 2003, 940
6. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent 4 410 501*, 1983
7. P. Fejes, J.B. Nagy, K. Kovacs, G. Vanko, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 155
8. N.K. Mal, A. Bhaumik, V. Ramaswamy, A.A. Belhekar, A.V. Ramasway, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 317
9. A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* 412 (2001) 423
10. N. K. Mal, A.V. Ramaswamy, *Appl. Catal. A* 143 (1996) 75
11. N.K. Mal, V. Ramaswamy, B. Rakshe, A.V. Ramaswamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 357
12. K. Lazar, A.M. Szeleczky, N.K. Mal, A.V. Ramaswamy, *Zeolites* 19 (1997) 123
13. J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175
14. S. Sircar, A.L. Myers, „Handbook of Zeolite Science and Technology”, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York 2003, 1051
15. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834
16. B. Kilos, A. Tuel, M. Ziolek, J.C. Volta, *Catal. Today* 118 (2006) 416
17. A. Held, J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, *Catal. Commun.* 17 (2012) 108
18. L. Zhao, Y. Dong, X. Zhan, Y. Cheng, Y. Zhu, F. Yuan, H. Fu, *Catal. Lett.* 142 (2012) 619
19. R. Bulánek, P. Čičmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek and M. Setnička, *Appl. Catal. A* 415-416, (2012) 29
20. A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373
21. H. Tüysüz, F. Schüth, *Advances in Catalysis* 55 (2012) 127
22. S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.* 143 (1993) 539
23. K. Chen, A. T. Bell and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292
24. C.L. Bowes, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* 8 (1996) 13
25. G.T. Kerr, G.F. Shipman, *J. Phys. Chem.* 49 (1968) 3071
26. S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 3549
27. D.-W. Lee, Ch.-Y. Yu, K.-H. Lee, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 299
28. B.Y. Wei, D. Jin, T. Ding, W.-H. Shih, X. Liu, S.Z.D. Cheng, Q. Fu, *Adv. Mater.* 3 (4) (1998) 313
29. Holderich W.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 193
30. Kitamura M.; Hichihashi H.; Tojima I., *US Patent 5212 302*, 1993

5. Omówienie przebiegu kariery zawodowej i pozostałych prac habilitanta

Prowadzone przeze mnie badania na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dotyczą syntezy i modyfikacji nowych sit molekularnych o różnym składzie chemicznym i o różnej strukturze oraz ich szerokiej charakterystyki fizykochemicznej jak również katalitycznej. Główny nurt prowadzonych przeze mnie badań został przedstawiony przy omówieniu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego. Poniżej przedstawiona została tematyka badawcza realizowana przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych, a także ta prowadzona równoległe wraz z pracami habilitacyjnymi.

Udział w badaniach naukowych rozpoczęłam dość wcześnie, bo na trzecim roku 5-letnich studiów magisterskich, kiedy rozpoczęłam indywidualny tryb studiów pod opieką prof. Stanisława Kowalaka. Prowadzone przeze mnie w tym czasie badania dotyczyły modyfikacji wodorowych form zeolitu Y przez wprowadzenie nieznacznej ilości fluoru, co zdecydowanie zwiększało jego moc kwasową. W tym czasie przeprowadziłam również moje pierwsze udane syntezy materiałów zeolitopodobnych zawierających cynk. Wyniki tych badań prezentowane były na konferencjach krajowych i międzynarodowych oraz opublikowane (praca A1) jeszcze przed moim formalnym rozpoczęciem pracy magisterskiej. W tym czasie zostałam również włączona w prace w ramach grantu na zlecenie belgijskiej firmy Prayon-Rupel dotyczących otrzymywania pigmentów ultramarynowych na bazie zeolitów.

Badania dotyczące wprowadzania cynku do szkieletu krystalicznych, mikroporowatych sit molekularnych podczas syntezy kontynuowałam podczas pracy magisterskiej (otrzymywanie materiałów o strukturze VET, MFI, MTW, TON). Poważna część badań wykonana została na Uniwersytecie Kalabryjskim (Rende, Włochy), gdzie przebywałam 4 miesiące w ramach programu Socrates/Erasmus. W czerwcu 1999 roku obroniłam pracę magisterką pt.: „*Synteza i charakterystyka cynkowo-krzemowych sit molekularnych*”. Praca ta otrzymała nagrodę II stopnia w konkursie na najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu (nie przyznano nagrody I stopnia) oraz nagrodę I stopnia w XXXII ogólnopolskim konkursie na najlepszą pracę magisterską w dziedzinie chemii przyznawaną przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Część wyników uzyskanych w tym czasie została opublikowana w pracach A2, A3, A5, B2 i B3 (załącznik 3).

W październiku 1999 roku zostałam słuchaczką Studium Doktoranckiego na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu i kontynuowałam intensywne badania w Pracowni Sit Molekularnych kierowanej przez prof. Stanisława Kowalaka. Moja tematyka badawcza skoncentrowana była już tylko na syntezie, modyfikacji i charakterystyce sit molekularnych o strukturze MFI zawierających cynk. W ramach pracy został zbadany wpływ warunków syntezy oraz użytych reagentów (w tym dodatkowych

związków takich jak kwasy regulujące odczyn mieszaniny) na przebieg syntezy oraz właściwości produktów. Wykazano wówczas możliwość otrzymania cynkokrzemianów o poprawnej strukturze MFI z kationowego źródła cynku oraz z cynkanu sodu. Ten ostatni jest analogiem glinianu sodu w tradycyjnej syntezie zeolitów. Użycie takiego źródła heteroatomu zostało zastosowane po raz pierwszy w syntezie materiałów zeolitopodobnych. Dotychczas stosowano proste sole wprowadzanego pierwiastka bądź też kompleksowano je przed wprowadzeniem do mieszaniny reakcyjnej w celu uniknięcia wytrącenia wodorotlenku wprowadzanego metalu, uniemożliwiającego udział metalu w procesach inkorporacji do powstającej struktury krystalicznej. Przeprowadzono szeroką charakterystykę fizyko-chemiczną otrzymanych preparatów ze szczególnym uwzględnieniem lokalizacji wprowadzonych atomów cynku. Część badań dotycząca charakterystyki materiałów została przeprowadzona na Uniwersytecie im. Carla von Ossietzky'ego w Oldenburgu (Niemcy), gdzie przebywałam przez 3 miesiące w ramach programu Socrates/Erasmus. Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymania cynkokrzemowych materiałów MFI o różnych właściwościach poprzez zastosowanie różnych źródeł krzemu i cynku oraz różnych kwasów regulujących odczyn mieszaniny, co pozwalało na otrzymanie materiałów o określonych właściwościach, np. o małych kryształach, co ma istotne znaczenie w procesach katalitycznych. Otrzymane materiały po usunięciu pozostałości organicznych wykazywały zauważalną aktywność katalityczną w reakcjach kwasowych (rozkład 2-propanolu), która zdecydowanie wzrastała po wprowadzeniu innych kationów (np. H^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+}). Otrzymane preparaty poza reakcjami kwasowymi wykazywały również znaczną aktywność w procesach utleniania (2-propanolu) i dehydrogenacji (propanu, cykloheksanu). Szczególnie warta podkreślenia jest ich selektywność w reakcji dehydrogenacji, będącej pierwszym etapem procesu Cyclar, znacznie przekraczająca wartości uzyskane dla znanego w tym procesie Ga/H-ZSM-5 oraz Zn/H-ZSM-5. Najwyższą aktywność wykazywały modyfikacje kationowe (formy wodorowe i cerowe) cynkokrzemowych materiałów MFI otrzymanych z anionowego źródła cynku.

Efekty czteroletnich prac nad materiałami cynkokrzemowymi o strukturze MFI zostały przedstawione w kilku pracach naukowych (A4, A6, B4, B6) oraz rozprawie doktorskiej pt.: „*Synteza i właściwości katalityczne krystalicznych cynkokrzemowych sit molekularnych*”. Wspólnie z promotorem pracy prof. Kowalakiem zostaliśmy również zaproszeni do zaprezentowania tych wyników podczas 14th International Zeolite Conference w Cape Town (RPA).

Podczas doktoratu, równoległe z pracami realizowanymi w ramach pracy doktorskiej, brałam udział w badaniach dotyczących otrzymywania nitrydozeolitów w ramach opieki nad magistrantami realizującymi swoje prace magisterskie w naszym zespole. Prace te dotyczyły otrzymywania nitrydowych pochodnych zawierających fosfor (PCl_5) oraz krzem ($SiCl_4$), cynk (Zn_{met}), glin ($AlCl_3$), bor (BCl_3) lub cynę ($SnCl_4$) w szkielecie. Syntezy polegały na amonowaniu mieszaniny PCl_5 i chlorku

drugiego heteroatomu rozpuszczonych w rozpuszczalniku (np. nitrobenzenie, acetonitrylu, dioksanie lub chloroformie). Produkty ammonolizy (po usunięciu NH_4Cl) poddawane były procesowi krystalizacji w różnych rozpuszczalnikach (tj. ciekły amoniak, formamid, DMSO, dioksan, acetonitryl, nitrobenzen) w podwyższonej temperaturze. W niektórych przypadkach zastosowano również czynniki kierujące krystalizacją (mocznik, aminy). W większości przypadków otrzymywano amorficzne materiały o stosunkowo wysokiej powierzchni właściwej, materiały krystaliczne wykazywały natomiast niską powierzchnię właściwą. Widma w podczerwieni potwierdzały obecność wiązań azotowych (N-H, Si_2N). Preparaty wykazywały pewną aktywność katalityczną w reakcji rozkładu 2-propanolu. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracach A8, B5. Pomimo otrzymania mało spektakularnych wyników temat dotyczący nitrydozeolitów wydawał się ciekawy dlatego kontynuowałam go w moich dalszych pracach badawczych, a uzyskane wyniki zostały przedstawione przy omówieniu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (praca H2).

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, od 1 października 2003 roku zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii UAM. Już podczas doktoratu podejmowałam badania nad wprowadzaniem cyny do szkieletu materiałów MFI otrzymując materiały cynko-cynokrzemowe o interesujących właściwościach. Po doktoracie prowadziłam prace nad otrzymywaniem materiałów zawierających obok krzemu wyłącznie cynę ($[\text{Sn}]\text{MFI}$). Część eksperymentów została wykonana przez Pana Wojciecha Supronowicza, którego prace koordynowałam będąc jego opiekunem przez okres trzech lat w ramach jego indywidualnego toku studiów. Badania dotyczące tej tematyki zostały przedstawione przy omówieniu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (praca H3) oraz w pracach B8, B10, B11, B13.

Innym kierunkiem moich badań były syntezy materiałów porowatych metodą trybochemiczną, czyli poprzez ucieranie substratów w temperaturze pokojowej, bez udziału rozpuszczalników. W ramach tych badań otrzymałam materiały cynkofosforanowe o strukturze sodalitu zawierające dodatkowo atomy cyny (prace A9, B9). Syntezy metodą trybochemiczną rozszerzyłam na porowate materiały metaloorganiczne typu MOF (ang. Metal-Organic Framework). Przeprowadzono serię syntez polegających na prostym ucieraniu soli cynku lub miedzi z kwasem tereftalowym lub benzenotrikarboksylovym bez udziału rozpuszczalnika, ale otrzymane materiały okazały się jednak nieprzereagowaną mieszaniną substratów. Dodanie niewielkiej ilości rozpuszczalnika pozwalało na otrzymanie nowych, krystalicznych i porowatych produktów. Badania nad syntezą i charakterystyką materiałów MOF zostały rozszerzone o solwotermalne syntezy. Otrzymano wiele interesujących krystalicznych, porowatych materiałów (zawierających Fe, Cu, Zn lub dwa metale łącznie) (praca A12). Materiały te wykazywały znaczącą aktywność katalityczną w reakcji utleniania cykloheksenu. Część badań prowadzona była we współpracy z grupą badawczą prof. G.

Giordano (Rende, Włochy). Prace te były kontynuowane przez dr Patryka Florczaka w ramach jego rozprawy doktorskiej, który został wprowadzony przeze mnie w tematykę materiałów MOF. Rezultatem mojej początkowej opieki merytorycznej i technicznej nad dr Florczakiem są prace B19, B21.

Kolejnym kierunkiem moich badań były próby otrzymania porowatych materiałów o ścianach krystalicznych i niekonwencjonalnym składzie chemicznym jakim jest $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (hydroksyapatyt, HAp). Głównym założeniem stosowanej procedury było tworzenie hydroksyapatytu w obecności czynnika porotwórczego powodującego uporządkowanie systemu porów. Uzyskana porowatość byłaby szczególnie przydatna w zastosowaniach medycznych, np. w rekonstrukcji kości i dentystyce. Prowadzono syntezy z użyciem tradycyjnych środków porotwórczych stosowanych w syntezie uporządkowanych materiałów mezoporowatych (CTABr, ODA, Pluronic P123) jak również w obecności niekonwencjonalnych środków porotwórczych (mocznik, urotropina, stearynian sodu). Otrzymywano materiały o strukturze HAp, wykazujące niekiedy pewien stopień uporządkowania mezoporów (XRD). Struktura mezoporowata okazała się jednak nietrwała i próby usunięcia templaty przez wyprażenie, wymywanie alkoholem czy gorącą wodą kończyły się niepowodzeniem, powodując załamanie uporządkowanej struktury. W konsekwencji otrzymywano materiały o niewielkiej porowatości (analiza adsorpcji azotu) (praca B14).

W ramach projektu europejskiego NANOPIGMY (7 Program Ramowy, nr 280393) współfinansowanego w ramach Grantu MNiSW Nr 2617/7.PR/12/2013/2 uczestniczyłam również w badaniach nad pigmentami ultramarynowymi poddawanych modyfikacjom w celu uzyskania dodatkowych funkcji poza barwieniem, tj. antybakteryjność, antykorozyjność, termostabilność, zdolność do „samoczyszczenia” i „samogojenia”, a także zdolność do odbijania promieniowania podczerwonego. W skład konsorcjum wchodziło 8 zespołów prezentujących głównie partnerów przemysłowych. Nasza grupa badawcza, będąca jedynym partnerem akademickim, koncentrowała się głównie na pracach koncepcyjnych i charakterystyce wyjściowych i modyfikowanych pigmentów. Uzyskiwane preparaty testowane były przez uczestników projektu poprzez zastosowanie ich w przemyśle motoryzacyjnym (FIAT) i budowlanym (Acciona). Z uwagi na współpracę z partnerami przemysłowymi wyniki tych badań nie mogły być publikowane.

Będąc zatrudnioną na stanowisku adiunkta uczestniczyłam również w badaniach nad:

- Zastosowaniem handlowych zeolitów jako katalizatorów do otrzymywania eteru di-n-heksylowego (DNHE) z heksanolu (komponent paliw w celu zwiększenia ich liczby cetanowej). Badania prowadzone były we współpracy z grupą prof. J. Tejero z Uniwersytetu Barcelona i dotyczyły badania wpływu geometrii (struktury) badanych zeolitów i ich kwasowości na aktywność i selektywność do DNHE (prace A11, B15, B17).

- Zastosowaniem handlowych zeolitów do otrzymywania *inteligentnego* systemu opakowań zapewniającego beztlenowe warunki przechowywania towarów (przede wszystkim spożywczych). Badania prowadzone były we współpracy z grupą prof. Zenona Foltynowicza (Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu) w ramach realizacji dwóch projektów międzyuczelnianych. Prace polegały na użyciu łatwo utleniających się, nietoksycznych związków organicznych (terpenów, pochodnych fenolu) zaadsorbowanych w odpowiednich matrycach zeolitów (np. typu fojazytu). Zeolity modyfikowane były kationami (np. Cu), które katalizują reakcję z tlenem w temperaturze pokojowej. Ani wprowadzone substancje organiczne, ani produkty ich utlenienia (konsumpcji tlenu) nie opuszczają fazy zeolitowej i nie zmieniają jakości opakowanych produktów (praca A10).
- Zastosowaniem zeolitów oraz syntezowanych przeze mnie materiałów metalokrzemowych jako matryc do enkapsulacji cząsteczek- gości (fluoresceina, błękit metylenowy, indygo) w celu otrzymywania pigmentów zeolitowych (prace B23-B26).

Prace badawcze prowadzono w ramach 6 grantów krajowych oraz dwóch projektów międzynarodowych (7. Program Ramowy, grant na zlecenie firmy Prayon-Rupel). Część badań została przeprowadzona we współpracy z grupami prof. Girolamo Giordano (Rende, Włochy), prof. Franka Roessnera (Oldenburg, Niemcy), prof. Javiera Tejero (Barcelona, Hiszpania), prof. Masatoshi Sugioka (Muroan, Japonia), prof. Zenona Foltynowicza (UE, Poznań). Większa część uzyskanych wyników prezentowana była na szeregu konferencji międzynarodowych i krajowych (118 komunikatów). Część z nich została opublikowana (47 prac, 21 z listy JCR) .

6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

W ramach dalszych prac zamierzam kontynuować część tematyki badawczej związanej z otrzymywaniem i charakterystyką wanadokrzemianowych materiałów mezoporowatych o różnych strukturach (np. SBA-12, MCF, KIT-6) w wyniku bezpośredniej syntezy. Badany będzie wpływ warunków syntezy oraz zastosowanego prekursora wanadu na właściwości fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych materiałów. Otrzymane materiały będą testowane jako katalizatory procesu epoksydacji. Prace te będą prowadzone w ramach grantu NCN (OPUS-12, 2016/23/B/ST5/00615, kierownik grantu: dr Agnieszka Held (UAM)) realizowanego w latach 2017-2020, którego jestem wykonawcą. Część prac dotyczących syntezy i charakterystyki została już przeprowadzona.

W najbliższych latach moje prace będą również koncentrować się na otrzymywaniu hierarchicznych zeolitów (ZSM-5, mordenit, Beta) otrzymywanych w wyniku bezpośredniej syntezy (materiały mikro-mezoporowate). Planowane jest otrzymywanie materiałów hierarchicznych z

użyciem zarodków zeolitów (ang. seeds) z zastosowaniem różnych metod generowania mezoporowatości podczas syntezy zeolitu (np. metoda podwójnego templat, metoda beztemplatowa czy stosowanie związków organokrzemowych). Badany będzie wpływ zastosowanej metody generowania mezoporowatości na właściwości otrzymanych materiałów. Prace te będą wykonywane w ramach projektu badawczego NCN (SONATA BIS-5, 2015/18/E/ST4/00191, kierownik grantu: dr hab. Kinga Góra-Marek (UJ)) realizowanego w latach 2016 – 2021, którego jestem wykonawcą. Część prac dotyczących syntezy i charakterystyki została już przeprowadzona.

Kolejną tematyką, którą zamierzam rozwijać w najbliższych latach jest kontynuowanie badań nad modyfikacją krystalicznych i amorficznych krzemionek w celu wygenerowania ich właściwości kwasowych. Podjęte będą próby ich modyfikacji prostymi solami amonowymi (bez udziału zasady). Zbadany zostanie wpływ zastosowanej soli, stężenia roztworu oraz temperatury prowadzenia modyfikacji na właściwości otrzymanych materiałów. Modyfikacji poddane zostaną handlowe krzemionki o różnej powierzchni oraz porowatości. Zmodyfikowane krzemionki zostaną zastosowane jako nośniki katalizatorów reakcji uwodornienia związków aromatycznych, a ich aktywność zbadana będzie w reakcji uwodornienia toluenu. Prace te są już prowadzone we współpracy z mgr Moniką Kot, w ramach jej pracy doktorskiej gdzie pełnię funkcję promotora pomocniczego. Na prowadzenie tych badań mgr Monika Kot otrzymała grant z Narodowego Centrum Nauki w ramach konkursu PRELUDIUM (UMO-2017/27/N/ST5/02042). Podobnym modyfikacjom poddane zostaną krystaliczne materiały krzemionkowe o strukturze MFI, MTW. Otrzymane materiały będą badane jako katalizatory acetylacji gliceryny acetonem. Część prac dotycząca modyfikacji krzemowych materiałów o strukturze MFI została już przeprowadzona, a otrzymane materiały wykazywały wysoką aktywność w reakcji acetylacji gliceryny acetonem do solketalu, będącego jednym z komponentów biodiesla, oleju napędowego oraz benzyny.

Ewa Janiszewska