

Załącznik 2

AUTOREFERAT

dr Maciej Trejda

**Zakład Katalizy Heterogenicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Spis treści

1. Dane osobowe
 2. Wykształcenie i stopnie naukowe
 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
 4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach z propozycją ich ewentualnego wykorzystania
 - 4.3. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej
 5. Omówienie przebiegu kariery naukowej i pozostałych prac habilitanta
 6. Omówienie wszystkich osiągnięć naukowo-badawczych
 - 6.1. Autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych
 - 6.2. Prezentacja referatów i komunikatów naukowych na konferencjach międzynarodowych i krajowych
 - 6.3. Udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych
 - 6.4. Nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych
 7. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju
-

1. Dane osobowe

Maciej Trejda

Data urodzenia	18.08.1977
Miejsce urodzenia	Szubin
Adres zamieszkania	ul. Nieszawska 3/904 61-021 Poznań
Adres do korespondencji	ul. Nieszawska 3/904 61-021 Poznań
Miejsce pracy	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii ul. Umultowska 89b 61-614 Poznań
Stanowisko	Adiunkt
E-mail	tmaciej@amu.edu.pl
Tel. służbowy	(61) 8291305
Tel. prywatny	501 796 052

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Doktorat	2005 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii - doktor nauk chemicznych
		Rozprawa doktorska pt. „ <i>Charakterystyka katalitycznie aktywnych form żelaza w materiałach mezoporowatych i krzemionce</i> ” Promotor: Prof. zw. dr hab. Maria Ziółek Praca wyróżniona przez Dziekana Wydziału Chemii UAM
Wyższe	2001 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii - magister chemii
		Praca magisterska pt. „ <i>Sita molekularne zawierające żelazo - preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w usuwaniu NO</i> ” Promotor: Prof. zw. dr hab. Maria Ziółek
Średnie	1996 r.	I L.O. im. Jana Kasprowicza w Inowrocławiu
Podstawowe	1992 r.	Szkoła Podstawowa nr 2 im. Jakuba Wojciechowskiego w Barcinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Adiunkt	od 2005 r.	Zakład Katalizy Heterogenicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu ul. Umultowska 89b 61-614 Poznań
Studia doktoranckie	2001- 2005	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt.: „Nanoporowate katalizatory efektywne w procesach przemian alkoholi”.

4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Nr	Publikacja	IF wg bazy JCR		Udział w pracy
		rok wydania	5-letni	
H1	M. Trejda , A. Tuel, J. Kujawa, B. Kilos, M. Ziolek, „Niobium rich SBA-15 materials – preparation, characterisation and catalytic activity”, Microporous Mesoporous Mater. , 110 (2008) 271-278. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, spektroskopii UV-Vis, epoksydacji cykloheksenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji.</i>	2,555	3,400	70%
H2	M. Trejda , J. Kujawa, M. Ziolek, J. Mrowiec-Białoń, „Nb-containing mesoporous materials of MCF type – acidic and oxidative properties”, Catal. Today , 139 (2008) 196-201. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, spektroskopii UV-Vis, przeprowadzeniu reakcji rozkładu 2-propanolu i epoksydacji cykloheksenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	3,004	3,420	80%
H3	M. Trejda , M. Ziolek, P. Decyk, D. Duczmal, „The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres”, Microporous Mesoporous Mater. , 120 (2009) 214-220. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie mezoporowatych krzemionek, badaniach spektroskopii FTIR i UV-Vis, przeprowadzeniu reakcji cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu, rozkładu 2-propanolu, utleniania cykloheksenu i metanolu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	2,652	3,400	85%
H4	M. Trejda , K. Stawicka, M. Ziolek, „New catalysts for biodiesel additives production”, Appl. Catal. B: Environmental , 103 (2011) 404-412. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie katalizatorów, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, spektroskopii UV-Vis, estryfikacji kwasu octowego glicerolem, interpretacji wyników i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	5,625	6,423	80%
H5	M. Trejda , M. Ziolek, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, „Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: Influence of V content on the catalytic properties”, J. Catal. , 281 (2011) 169-176. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, reakcji utleniania metanolu, interpretacji wyników i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	6,002	6,423	55%
H6	M. Trejda , K. Stawicka, A. Dubinska, M. Ziolek, „Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification”, Catal. Today , 187 (2012) 129-134. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie katalizatorów, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, spektroskopii UV-Vis, estryfikacji kwasu octowego glicerolem, interpretacji wyników i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	2,980	3,420	85%

H7	M. Trejda , K. Stawicka, M. Ziolk, „ <i>The role of niobium in the formation of sulphonic species in SBA-15 and MCF functionalised with MPTMS</i> ”, <i>Catal. Today</i> , 192 (2012) 130-135. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie części katalizatorów, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny, spektroskopii UV-Vis, estryfikacji kwasu octowego glicerolem, interpretacji wyników i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	2,980	3,420	80%
H8	K. Stawicka, M. Trejda , M. Ziolk, „ <i>The production of biofuels additives on sulphonated MCF materials modified with Nb and Ta – towards efficient solid catalysts of esterification</i> ”, <i>Appl. Catal. A: General</i> , 467 (2013) 325-334. <i>Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, dyskusji i interpretacji wyników badań oraz przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i>	3,674	4,038	50%
	Sumaryczny IF:	29,472	33,944	
	Średni IF dla 8 publikacji:	3,684	4,243	
	Średni udział Habilitanta:			73,125%
	Sumaryczna liczba punktów MNiSW (lista A):	305		
	Średnia liczba punktów MNiSW na pracę (lista A):	38,125		

4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach wraz z propozycją ich ewentualnego wykorzystania

Publikacje naukowe będące jednotematycznym zbiorem artykułów stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego obejmują przygotowanie nowych katalizatorów, których przeznaczeniem jest zastosowanie do przemian alkoholi, ich dokładną charakterystykę oraz zastosowanie w przeróbce metanolu i glicerolu. Zagadnienie to osadzone jest w światowym nurcie intensywnych badań nad zwiększeniem udziału odnawialnych źródeł surowców do produkcji między innymi energii i wysokogatunkowych chemikaliów. Badania te są niezmiernie istotne nie tylko ze względów poznawczych, lecz przede wszystkim inspirowane są ustawodawstwem krajowym i międzynarodowym wymuszającym rozwój technologii związanych z odnawialnymi surowcami energetycznymi.

Pomimo, że komercyjny katalityczny proces utleniania metanolu prowadzony jest od ponad 100 lat, opracowano skuteczne kontakty tylko dla produkcji formaldehydu. Szczegółowe zrozumienie i wyjaśnienie oddziaływania reagentów i produktów przejściowych z centrami aktywnymi na powierzchni katalizatorów może jednak przyczynić się do opracowania kontaktów, które wykazywać będą wysoką selektywność do innych, także pożądaných, produktów utleniania niż formaldehyd. Pozwoliłoby to na uzyskanie np. mrówczanu metylu i dimetoksymetanu z metanolu, które mogą posłużyć jako surowce, półprodukty do syntez związków organicznych lub do innych zastosowań, np. w przemyśle celulozowym, przemyśle tworzyw sztucznych czy w kosmetyce. Dlatego w światowej literaturze wciąż pojawiają się prace analizujące elementy dróg reakcji utleniania metanolu. W ten nurt światowych badań dotyczących analizy dróg reakcji selektywnego utleniania metanolu z wykorzystaniem stałych katalizatorów wpisane są także prace, które prowadziłem w ramach rozprawy habilitacyjnej. Aby osiągnąć założony cel zgłębiłem wiedzę (poprzez zaplanowany dobór eksperymentów) na temat ścieżek utleniania metanolu i zaprojektowałem kontakty, które łączą właściwości redoksove (zawierające wanad, niob) oraz kwasowe (zawierające niob).

Z uwagi na rosnącą ilość produkowanego glicerolu, który tworzony jest jako produkt uboczny w procesie transestryfikacji triglicerydów (wytwarzanie biopaliwa) istnieje pilna potrzeba zagospodarowania tego alkoholu. Dlatego drugi nurt prowadzonych przeze mnie badań dotyczy przemian glicerolu. Spośród wielu możliwości realizacji tego celu wybrałem przeprowadzenie badań nad opracowaniem katalizatorów efektywnych w procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Jeden z produktów tej reakcji, tj. triacetyloglicerol, jest pożądanym dodatkiem do biopaliwa, dzięki czemu przemiana produktu ubocznego (glicerolu) przy produkcji biopaliwa ostatecznie może doprowadzić do zwiększenia całkowitej wydajności tego procesu. Triacetyloglicerol jest otrzymywany w wyniku następczych reakcji, w których kolejne grupy wodorotlenowe w cząsteczce glicerolu reagują z kwasem octowym, w wyniku czego otrzymuje się kolejno: monoacetyloglicerole, diacetyloglicerole i ostatecznie końcowy produkt reakcji, zwany także triacetyną. W celu opracowania katalizatorów przemiany glicerolu do triacetyloglicerolu w mezoporowatych materiałach krzemionkowych i niobokrzemianowych (wybór struktury materiałów podyktowany był umożliwieniem łatwej dyfuzji reagentów do centrów aktywnych) wygenerowano silne centra kwasowe, niezbędne dla procesu estryfikacji.

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej aspekty związane z głównymi nurtami współczesnej katalizy, za cel badań postawiłem sobie opracowanie nowych stałych kontaktów dla procesów przemian wymienionych alkoholi (głównie utleniania i estryfikacji). W związku z powyższym otrzymane katalizatory testowane były w procesie utleniania metanolu tlenem (prowadzonym w fazie gazowej) oraz estryfikacji kwasu octowego glicerolem (prowadzonej w fazie ciekłej). Przygotowane katalizatory można podzielić na cztery grupy:

1. Mezoporowate materiały krzemionkowe. Materiały te o różnych strukturach (MCM-41, SBA-3, SBA-15 i MCF) badano w celach porównawczych (przed modyfikacją).
2. Materiały zawierające niob. Metal ten bardzo dobrze lokalizuje się w materiałach mezoporowatych, dlatego wprowadzono go do różnych struktur (MCM-41, SBA-15 i MCF).
3. Materiały zawierające wanad. Ze względu na niską stabilność tego metalu w strukturze mezoporowatej (amorficznej), wanad został wprowadzony do struktury zeolitowej (BEA, krystalicznej).
4. Materiały zawierające silne centra kwasowe. Centra kwasowe zostały wygenerowane w mezoporowatych materiałach krzemionkowych i niobokrzemianowych (zarówno w trakcie ich syntezy jak i po syntezie) poprzez ich funkcjonalizację przy użyciu 3-merkaptopropylotrimetoksylanu i utlenieniu grupy SH w zakotwiczonym organosilanie.

4.2.1. Mezoporowate materiały krzemionkowe

Materiały krzemionkowe należą do grupy najczęściej stosowanych nośników fazy aktywnej katalizatora. Powszechnie krzemionkę uważa się jako związek inertny w procesach katalitycznego utleniania. Niemniej jednak w doniesieniach literaturowych odnotowuje się, iż tego typu materiały mogą wykazywać pewną aktywność katalityczną [1-5], np. w utlenianiu metanu do formaldehydu [2], w amooksydacji cykloheksanonu [3-5], w utlenianiu butanu [6] czy tlenku węgla [7]. W większości przypadków aktywność katalityczną krzemionek przypisuje się defektom sieciowym będącym źródłem aktywnych form tlenu. Tego typu defekty generowano w warunkach próżniowych w wysokiej temperaturze (ok. 1000 K) lub przy użyciu promieniowania gamma [7]. Nasuwało się zatem pytanie czy wspomniane defekty mogą być wytworzone w niższej temperaturze bez udziału

promieniowania gamma. W tym celu zostały wytypowane 3 struktury mezoporowatych krzemionek, tj. SBA-3 i SBA-15 (syntetyzowane w środowisku kwaśnym) oraz MCM-41 (otrzymywany w środowisku zasadowym). Podstawowe różnice w preparatyce wspomnianych materiałów zostały przedstawione w tabeli 1. Wnikliwa analiza właściwości powierzchniowych mezoporowatych krzemionek motywowana była zamiarem ich wykorzystania jako nośników dla centrów typu redoks

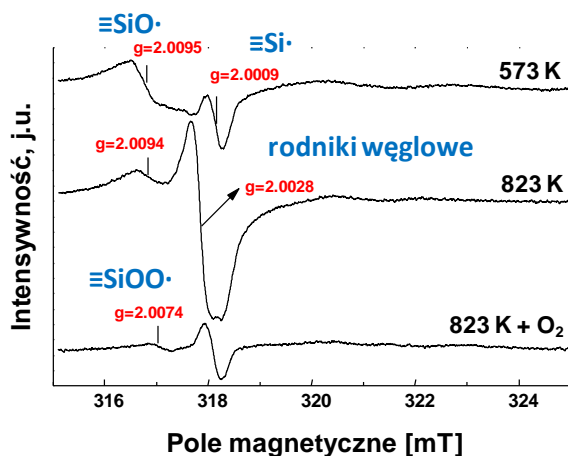
Tabela 1. Zestawienie podstawowych różnic w syntezie mezoporowatych krzemionek typu MCM-41, SBA-3 i SBA-15.

Mezoporowata krzemionka	Prekursor krzemu	Templat ukierunkowujący wytworzenie odpowiedniej struktury	pH syntezy
MCM-41	krzemian sodu	chlorek/bromek cetylotrimetyloamoniowy	11
SBA-3	ortokrzemian tetraetylu	chlorek/bromek cetylotrimetyloamoniowy	1
SBA-15	ortokrzemian tetraetylu	trójblokowy polimer (polioksyetylenowo-polioksypropylenowo-polioksyetylenowy)	1

(głównie poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię niobu) i wykorzystania uzyskanych materiałów w procesie utleniania metanolu. Badania te miały dać informacje na temat bezpośredniego wpływu nośnika na przebieg wspomnianego procesu, a zatem pozwolić pogłębić istniejący stan wiedzy w tym temacie.

Charakterystyka materiałów

Praca [H3] zawiera pełną charakterystykę zsyntetyzowanych mezoporowatych krzemionek. Dyfrakcja promieni X, jak również wyniki badań adsorpcji N₂ jednoznacznie wskazały, iż uzyskano prawidłowe struktury odpowiednio dla materiałów MCM-41, SBA-3 i SBA-15. Badania spektroskopii w podczerwieni wykazały, iż stosowana metoda usuwania organicznego templat (wyrzwanie w temperaturze 823 K) nie pozwala na całkowite usunięcie tego związku. Śladowe ilości węgla (do 0.4 % wag.) zostały także potwierdzone metodą analizy elementarnej. O ich obecności świadczyły również formy rodnikowe obserwowane przy zastosowaniu spektroskopii EPR, tj. elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Ta ostatnia analiza była kluczowa dla określenia czy w badanych próbkach są już obecne, bądź możliwe do wygenerowania rodniki tlenowe. Wykazano, iż w zależności od rodzaju mezoporowatej krzemionki na jej powierzchni obecne są różne centra rodnikowe i w różnej ilości.



Rys. 1. Widma EPR rejestrowane w 77 K materiału MCM-41 po grzaniu (2 godziny) w 573 K, 823 K oraz sorpcji O₂ i grzaniu w 823 K oraz odpompowaniu próbki w RT [H3].

rezonansu paramagnetycznego. Ta ostatnia analiza była kluczowa dla określenia czy w badanych próbkach są już obecne, bądź możliwe do wygenerowania rodniki tlenowe. Wykazano, iż w zależności od rodzaju mezoporowatej krzemionki na jej powierzchni obecne są różne centra rodnikowe i w różnej ilości.

Na powierzchni materiału MCM-41 obserwowano centra typu E' (≡Si·), defekty typu ≡SiO· oraz rodniki ≡SiOO· (rysunek 1). Te ostatnie pojawiały się po dodaniu tlenu i wygrzewaniu w temperaturze 823 K. Intensywność sygnału pochodzącego od centrów E' nie ulegała zmianie, zatem przyjęto iż to defekty typu ≡SiO· oddziałują z tlenem

w wyniku którego powstają rodniki $\equiv\text{SiOO}\cdot$. Ponadto, obserwowano także sygnały pochodzące od jonów Fe^{3+} będących zanieczyszczeniem w próbce, których intensywność malała po dodaniu tlenu. Obecność śladowych ilości żelaza została także potwierdzona metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES). W materiale SBA-3 obserwowano podobne formy rodnikowe jak w przypadku MCM-41, jednakże wykazywały one inne właściwości. Rodniki $\equiv\text{SiOO}\cdot$ charakteryzowały się dużo mniejszą stabilnością (zanikały przy grzaniu w temperaturze 823 K), natomiast intensywność sygnału związanego z Fe^{3+} nie ulegała zmianie po dodaniu tlenu, co świadczyło o inertywności tych form żelaza wobec O_2 . W przeciwieństwie do dwóch wspomnianych wcześniej mezoporowatych krzemionek, w materiale SBA-15 obserwowano wyłącznie sygnały związane z centrami typu E' oraz Fe^{3+} , przy czym te ostatnie wykazywały znikomą intensywność.

Obserwowane różnice składu powierzchniowego dla mezoporowatych krzemionek zostały powiązane z różnymi warunkami ich syntezy, a przede wszystkim z prekursorem krzemu (krzemian sodu w syntezie MCM-41 lub ortokrzemian tetraetylu w syntezach SBA-3 i SBA-15), pH syntezy (1 w syntezach SBA-3 i SBA-15 lub 11 w syntezie MCM-41), rodzajem templaty (chlerek lub bromek cetylotrimetyloamoniowy w syntezach MCM-41 i SBA-3 lub kopolimer Pluronic P123 w syntezie SBA-15).

Aktywność katalityczna

Potencjalne właściwości katalityczne mezoporowatych krzemionek zostały zbadane w reakcji cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu oraz utleniania metanolu tlenem w fazie gazowej (praca [H3]).

Reakcja cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu stosowana jest w celu określenia właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni katalizatorów [8]. Na jej podstawie określono zasadowy charakter powierzchni materiału MCM-41 oraz kwasowo-zasadowy SBA-3 i SBA-15. Przyjęto, iż jedną z przyczyn zasadowego charakteru powierzchni materiału MCM-41 może być obecność centrów $\equiv\text{SiO}\cdot$ o nukleofilowym charakterze. Niemniej jednak takie centra obserwowano także dla SBA-3, który wykazywał właściwości kwasowo-zasadowe. W związku z powyższym zasadowy charakter materiału MCM-41 przypisano także obecności jonów chlorkowych pochodzących z templaty, które jak wcześniej opisano mogą lokalizować się w defektach materiału [9]. W przeciwieństwie do warunków syntezy dla materiału SBA-3 (pH ~ 1), pH ~ 11 sprzyja okludowaniu jonów chlorkowych w MCM-41, co może tłumaczyć pięciokrotnie wyższą aktywność MCM-41 w porównaniu do SBA-3 w reakcji cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu.

Właściwości utleniające krzemionek badano w reakcji utleniania metanolu uzyskując następujący szereg aktywności: MCM-41 > SBA-3 > SBA-15. Poza śladowymi ilościami CO_2 , jedynym obserwowanym produktem był formaldehyd. Konwersja metanolu w temperaturze 573 K wahała się w granicach 0,2-0,6 %. Stwierdzono, iż najniższa aktywność materiału SBA-15 determinowana jest obecnością centrów typu E', bądź innych zanieczyszczeń, które nie były analizowane. Wyższą aktywność SBA-3 w porównaniu z SBA-15 powiązano z obecnością rodników $\equiv\text{SiO}\cdot$ i $\equiv\text{SiOO}\cdot$. Ze względu na inertywność Fe^{3+} w stosunku do tlenu w SBA-3 nie brano pod uwagę wpływu tych kationów na proces utleniania. Udziału kationów żelaza nie można wykluczyć w przypadku MCM-41, przy czym dodatkowo na najwyższą aktywność MCM-41 w procesie utleniania metanolu mogła mieć wpływ obecność jonów chlorkowych zdolnych do odczepienia wodoru z cząsteczki metanolu, tj. inicjowania pierwszego etapu w procesie utleniania metanolu.

Przeprowadzone badania potwierdziły, iż mezoporowate krzemionki wykazują pewną aktywność katalityczną w procesie utleniania metanolu, która zależy od form rodnikowych oraz obecności zanieczyszczeń (jony Fe^{3+} , Cl) na ich powierzchni. Te ostatnie determinowane są sposobem syntezy materiału, który ma bezpośrednie przełożenie na uzyskanie właściwości powierzchniowe materiału.

4.2.2. Materiały zawierające niob

Związki niobu wykazują pewne właściwości fizyko-chemiczne, które sprawiają iż są one atrakcyjne pod względem zastosowań w katalizie. Do nich z pewnością należy zaliczyć silne oddziaływanie typu metal-nośnik, a także zdolność do specyficznego oddziaływania z niektórymi cząsteczkami, np. nadtlenkiem wodoru. Z tych względów zainteresowanie tym pierwiastkiem jako składnikiem aktywnym katalizatorów jest znaczące [10,11]. Związki niobu mogą pełnić również funkcję w katalizie jako promotor lub nośnik, a także same w sobie mogą stanowić katalizator typu kwasowego bądź utleniająco-redukcyjnego [12]. W pracach [H1] i [H2] należących do przedstawianego cyklu badań stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, związki niobu stosowano jako modyfikator mezoporowatych materiałów krzemionkowych (SBA-15 i MCF) w celu wygenerowania centrów aktywnych, głównie dla procesu utleniania alkoholu metylowego.

Charakterystyka materiałów

W pracy [H2] przedstawiono mezostrukturalne pianki komórkowe (MCF) modyfikowane niobem. Do struktury materiałów typu MCF metal wprowadzony został zarówno w trakcie hydrotermalnej syntezy jak i z zastosowaniem techniki posyntezy, tzw. zaszczepiana (stosunek molowy Si/Nb = 30). Zbadano wpływ prekursora niobu na właściwości materiałów, w tym celu stosując różne związki niobu, tj. amonowy kompleks szczawianu niobu(V), etanolan niobu(V), a także chlorek niobu(V). Wykazano, iż znacznie większą powierzchnię właściwą mezostrukturalnych pianek komórkowych modyfikowanych Nb można uzyskać, gdy metal wprowadzany jest w trakcie hydrotermalnej syntezy, natomiast źródło metalu nie ma znaczącego wpływu na powyższy parametr. Ponadto stwierdzono, iż dodanie źródła niobu w trakcie syntezy pianek komórkowych pozwala na uzyskanie bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej (w porównaniu do materiałów krzemionkowych MCF), co tłumaczono możliwością wbudowania metalu w strukturę materiału.

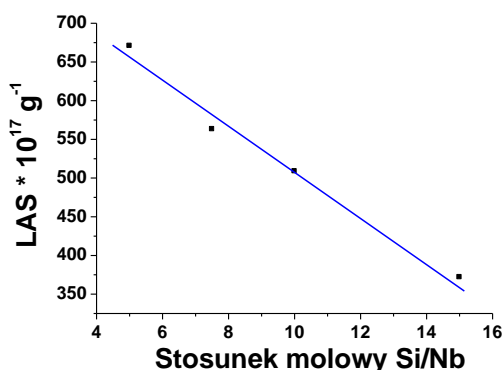
Przeprowadzone badania spektroskopii w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego pozwoliły na określenie wpływu rodzaju stosowanego prekursora niobu na formy metalu w materiale, zwłaszcza w przypadku stosowania posyntezy techniki modyfikacji. Stwierdzono, iż w zależności od prekursora niobu obserwuje się jedno bądź dwa pasma związane z przejściem elektronu z tlenu do tetraedrycznie skoordynowanego atomu niobu. Wyniki te wskazały na występowanie Nb w różnym otoczeniu chemicznym, z wyjątkiem materiału otrzymanego z zastosowaniem amonowego kompleksu szczawianu niobu(V) jako modyfikatora. W ostatnim przypadku obserwowano tylko jedno pasmo w widmie UV-Vis. Obserwowaną różnicę dla tej próbki skorelowano ze stosunkowo dużym rozmiarem ligandu w kompleksie niobu (w porównaniu do etanolanu czy chlorku niobu(V)), co sprzyjało uzyskaniu większej izolacji atomów niobu po procesie wygrzewania (773 K, 8 godzin).

Duża izolacja niobu otrzymana w materiałach uzyskanych z wykorzystaniem amonowego kompleksu szczawianu niobu(V) znalazła także odzwierciedlenie w wynikach badań właściwości kwasowych materiałów z zastosowaniem spektroskopii w zakresie podczerwieni połączonej z adsorpcją pirydyny jako cząsteczki sondy. Dla tej próbki uzyskano najwyższą liczbę centrów kwasowych typu Lewisa (LAS). Warto podkreślić, iż liczba dostępnych LAS maleje wraz ze wzrostem stopnia aglomeracji metalu na powierzchni nośnika. Ponadto, większa izolacja niobu na powierzchni MCF determinowała nie tylko dużą liczbę LAS, ale także większą ich moc, co miało swoje odbicie w wyższej temperaturze desorpcji pirydyny z powierzchni materiału. Właściwości kwasowe katalizatorów zostały także określone przy zastosowaniu rozkładu 2-propanolu jako reakcji testowej. Propen, jedyny produkt obserwowany w tej reakcji, jednoznacznie wskazał na obecność wyłącznie centrów kwasowych na powierzchni materiału, przy czym konwersja 2-propanolu determinowana była liczbą dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni materiału.

W pracy [H2] określono właściwości materiałów typu MCF modyfikowanych różnymi prekursorami niobu, przy czym wprowadzano taką samą ilość metalu na powierzchnię nośnika (stosunek molowy Si/Nb = 30). *W celu zbadania możliwości wprowadzenia znacznie większej ilości niobu zastosowano nowatorską metodologię syntezy mezoporowatych materiałów o strukturze SBA-15 [H1].* Standardowo syntezę wspomnianych materiałów prowadzi się wykorzystując jako templat trójblokowy kopolimer (polioksyetylenowo-polioksypropylenowo-polioksyetylenowy) o handlowej nazwie Pluronic P123, a proces prowadzi się przy niskich wartościach pH. Odpowiednią wartość pH uzyskuje się poprzez dodanie kwasu solnego do środowiska syntezy. Dla porównania w pracy [H4] przy zastosowaniu takich warunków syntezy uzyskano najniższy stosunek Si/Nb ~ 30. Nowe podejście do preparatyki materiałów typu SBA-15 polegało na wyeliminowaniu HCl z syntezy materiału, przy czym właściwe pH otrzymano poprzez dodanie chlorku niobu(V), który jednocześnie stanowił prekursor metalu. Strategia ta pozwoliła na otrzymanie materiałów o pożądanej strukturze SBA-15, a także na wprowadzenie znacznych ilości niobu do szkieletu materiału. Najniższy uzyskany stosunek molowy Si/Nb wyniósł 5.

Badania charakterystyki struktury i tekstury otrzymanych mezoporowatych niobokrzemianów wykazały, iż pomimo stosunkowo dużej zawartości niobu nie różnią się one od innych krzemionkowych materiałów tego typu opisanych w literaturze. Co więcej, badania adsorpcji / desorpcji N₂ wykazały, iż charakterystyczna pętla histerezy dla SBA-15 jest znacznie węższa, w porównaniu z wcześniej prezentowanymi dla materiałów typu SBA-15 zawierających niob [13]. Sugeruje to, iż Nb nie lokalizuje się w formie aglomeratów tlenkowych wewnątrz porów materiału, które stanowiłyby blokadę przestrzenną przy desorpcji azotu. Na brak aglomeratów tlenku niobu(V) wskazały także badania dyfrakcji promieni X (brak refleksów pochodzących od fazy tlenku niobu(V)) oraz spektroskopii UV-Vis (brak pasma przy liczbie falowej ok. 330 nm, charakterystycznego dla przejścia elektronowego w tlenku niobu(V)). Podobnie jak miało to miejsce w pracy [H2] dla materiałów otrzymanych z chlorku niobu(V), badania spektroskopii UV-Vis wskazały na obecność dwóch form niobu o koordynacji tetraedrycznej. Warto podkreślić, iż we wcześniejszych pracach dotyczących wprowadzenia niobu do struktury materiałów typu MCM-41, na podstawie badań FTIR i EPR stwierdzono, iż po odwodnieniu próbki niob występuje także w dwóch formach, które można przypisać odpowiednio do Nb^{δ+} i NbO^{δ-} [14].

Na obecność niewielkiej ilości niobu w formie tlenkowej wskazują jedynie badania spektroskopii w zakresie podczerwieni połączonej z adsorpcją pirydyny jako cząsteczki sondy. Na ich podstawie stwierdzono obecność niewielkiej liczby centrów kwasowych typu Brønsteda (BAS), których występowanie należałoby powiązać z grupami hydroksylowymi o właściwościach kwasowych związanych z tlenkiem niobu(V). Warto podkreślić, iż przy mniejszej ilości wprowadzonego niobu do struktury MCF przy zastosowaniu chlorku niobu(V) jako źródła metalu nie obserwowano obecności BAS [H2]. Niemniej jednak na występowanie większości wprowadzonego metalu w formach izolowanych w amorficznej krzemionce w [H1] wskazuje liniowa zależność liczby LAS od rzeczywistej ilości wprowadzonego niobu (stosunku molowego Si/Nb) przedstawiona na [rysunku 2](#).



Rys. 2. Zależność liczby centrów kwasowych typu Lewisa od realnego stosunku Si/Nb w materiałach NbSBA-15. [H1]

Podsumowując należy podkreślić, iż przeprowadzone badania dotyczące modyfikacji mezoporowatych materiałów niobem wykazały, iż dobierając odpowiedni prekursor metalu czy rodzaj modyfikacji (hydrotermalna synteza lub

modyfikacja posynteza) można różnicować właściwości uzyskanych materiałów. Ponadto wykazano, iż możliwe jest wprowadzenie znacznych ilości niobu do struktury materiału SBA-15 nie zmieniając jego właściwości struktury i tekstury przy zastosowaniu zmodyfikowanej procedury syntezy.

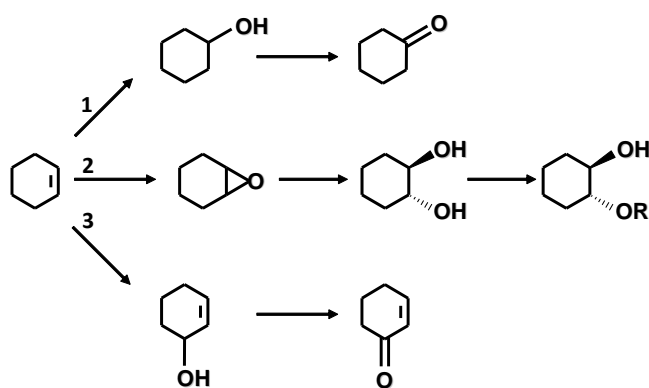
Aktywność katalityczna

Jedną z reakcji przemian alkoholi badanych w ramach pracy habilitacyjnej był proces utleniania metanolu tlenem w fazie gazowej. Jak przedstawiono powyżej, katalizatory zawierające niob wykazują obecność centrów kwasowych typu Lewisa. Niob na powierzchni mezoporowatej krzemionki może stanowić także źródło miejsc aktywnych typu utleniająco-redukcyjnego. Oba typy centrów aktywnych są niezbędne w procesie utleniania metanolu. Wyniki badań we wspomnianym procesie przeprowadzone z udziałem katalizatorów zawierających niob w strukturze typu SBA-15 i MCF opisano odpowiednio w pracach [H1] i [H2].

Niezależnie od struktury materiału (SBA-15 czy MCF), a także metody wprowadzenia metalu (hydrotermalna synteza czy modyfikacja materiału po jego syntezie) głównym produktem w procesie utleniania metanolu był formaldehyd (selektywność w zakresie od 80 do 97% w temperaturze 523-573K). W przypadku obu grup katalizatorów dla większości materiałów uzyskano zbliżoną konwersję, tj. 30-35%. Niemniej jednak należy podkreślić, iż w przypadku kontaktów o strukturze SBA-15 opisanych w pracy [H1], ze względu na znacznie wyższą zawartość niobu, reakcję prowadzono w niższej temperaturze - 523K. W oczywisty sposób niższa temperatura procesu miała przełożenie na niższą selektywność tworzenia formaldehydu, co należy powiązać z trudniejszą jego desorpcją z powierzchni katalizatora i możliwością dalszej przemiany, np. do mrówczanu metylu. Ten ostatni obserwowany był właśnie w większej ilości, gdy proces prowadzono w niższej temperaturze.

Ciekawym spostrzeżeniem było stwierdzenie braku wyraźnego wpływu ilości niobu w materiałach SBA-15 na selektywność tworzenia formaldehydu. We wcześniejszych pracach stwierdzono, iż mniejsza ilość Nb_2O_5 naniesionego na krzemionkę prowadzi do uzyskania większej selektywności do mrówczanu metylu i spadku selektywności do formaldehydu [15]. Wyniki uzyskane dla materiałów prezentowanych w [H1] skorelowano z częściową lokalizacją niobu wewnątrz ścian mezoporowatego materiału, a przez to zmniejszeniem dostępności centrów aktywnych dla reagentów w procesie utleniania metanolu tlenem.

Jak przedstawiono powyżej wśród produktów reakcji przemiany metanolu dominowały te związane z procesem jego utleniania. Jednakże obserwowano także tworzenie się eteru dimetylowego, który powstaje w wyniku międzycząsteczkowego procesu odwodnienia alkoholu, do którego



Rys. 3. Schemat możliwych dróg przemiany cykloheksenu w procesie jego utleniania nadtlaniem wodoru.

powstania wymagane są centra kwasowe. W przypadku materiałów opisanych w [H1], pomimo niskiej selektywności tworzenia eteru dimetylowego, stwierdzono iż jego ilość była liniowo zależna od liczby centrów kwasowych, co sugeruje jednorodną naturę centrów. W celu oceny zróżnicowania otrzymanych katalizatorów pod kątem ich właściwości kwasowych i utleniających przeprowadzono także reakcję utleniania cykloheksenu nadtlaniem wodoru w fazie ciekłej. Schemat możliwego przebiegu procesu przedstawiono na rysunku 3. W obecności katalizatora zawierającego

centra typu utleniająco-redukcyjnego po przyłączeniu tlenu do podwójnego wiązania jednym z możliwych produktów reakcji jest epoksyd. Niemniej jednak, w obecności centrów kwasowych może następować dalsza przemiana epoksydu poprzez otwarcie jego pierścienia, a następnie utworzenie 1,2-cykloheksanodiolu.

Materiały MCF zawierające taką samą ilość niobu wykazywały dużą różnicę w selektywności do epoksydu w zależności od sposobu wprowadzenia metalu (hydrotermalna synteza czy modyfikacja posyntezyowa) [H2]. Wprowadzenie metalu na drodze hydrotermalnej syntezy pozwoliło na uzyskanie znacznie większych ilości epoksydu, co korelowano z dużą izolacją metalu na powierzchni materiału MCF. Za mniejszą selektywność do epoksydu katalizatorów uzyskanych poprzez naniesienie niobu po syntezie mezostrukturalnych pianek komórkowych odpowiedzialny jest proces aglomeracji metalu podczas procesu wygrzewania (773 K, 8 godzin). W jego wyniku na powierzchni MCF powstają dimery i oligomery metalu, co prowadzi do rozkładu nadtlenu wodoru i wytworzenia rodników. Te w sposób nieselektywny biorą udział w procesie utleniania cykloheksenu. W przypadku materiałów o dużej zawartości niobu [H1] równie istotnym czynnikiem jak izolacja metalu na powierzchni nośnika są także właściwości kwasowe katalizatora. Pomimo, iż dla tej grupy materiałów nie stwierdzono obecności dużych aglomeratów tlenku niobu(V), co potwierdzało dobrą izolację Nb na powierzchni, ilość uzyskanego epoksydu była bardzo niewielka. Decydującą rolę w tym przypadku odgrywały centra kwasowe, przy których udziale bezpośrednio po utworzeniu cząsteczki epoksydu następowało otwarcie pierścienia i tworzenie 1,2-cykloheksanodiolu.

Podsumowując właściwości katalityczne materiałów zawierających niob w procesach przemian alkoholi można stwierdzić, iż formy niobu mogą zarówno odgrywać rolę centrów typu redoks (tworzenie formaldehydu), bądź typu kwasowego (tworzenie eteru dimetylowego czy 1,2-cykloheksanodiolu).

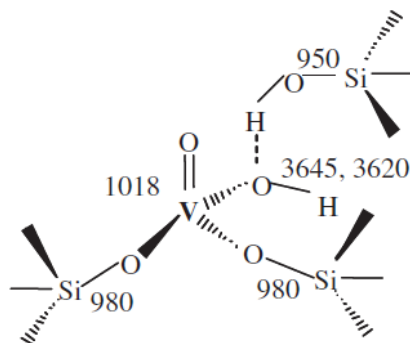
4.2.3. Materiały zawierające wanad

Katalizatory, w których skład wchodzi wanad wykazują znaczącą aktywność w procesie utleniania metanolu tlenem w fazie gazowej [16,17]. Jak opisano w literaturze [18,19] otoczenie chemiczne miejsc aktywnych ma duży wpływ na aktywność i selektywność we wspomnianym procesie. Dużą selektywność tworzenia formaldehydu obserwuje się wtedy, gdy w sąsiedztwie wanadu znajduje się tlen wykazujący umiarkowane właściwości nukleofilowe [17]. Wzrost nukleofilowości centrów w otoczeniu wanadu prowadzi do silniejszej chemisorpcji utworzonego formaldehydu i jego dalszej przemiany do dimetoksymetanu, który oddziałując z kolejną cząsteczką metanolu może utworzyć mrówczan metylu. Dalszy wzrost nukleofilowości powoduje całkowite utlenienie metanolu do CO₂.

Większość badań związanych z zastosowaniem wanadu jako centrum aktywnego w procesie utleniania metanolu dotyczyło katalizatorów bazujących na tlenku wanadu, bądź tlenku wanadu wprowadzonego na inny nośnik, np. SiO₂, Al₂O₃, w celu zwiększenia dyspersji metalu na powierzchni katalizatora. Stosowano także nośniki o bardziej rozwiniętej powierzchni wprowadzając wanad w trakcie syntezy mezooporowatych materiałów. Niemniej jednak efektywność wbudowania wanadu do struktury tego typu materiałów nie jest wysoka [20]. W pracy [H5] opisano próbę wprowadzenia wanadu do zeolitu typu BEA stosując dwustopniową procedurę. W pierwszym etapie zeolit poddawano działaniu kwasu azotowego(V), w wyniku czego poprzez usuwanie atomów glinu uzyskiwano wakancje w strukturze materiału. Drugi etap polegał na wprowadzeniu wanadu z wodnego roztworu NH₄VO₃ do otrzymanych wcześniej wakancji. Taka strategia preparatyki materiału pozwoliła na uzyskanie centrów wanadowych o dużej dyspersji, a poprzez zróżnicowane stężenie użytego roztworu NH₄VO₃ uzyskano także różną zawartość metalu na powierzchni katalizatora.

Charakterystyka materiałów

W pracy [H5] przedstawiono dokładną charakterystykę zeolitów zawierających wanad jak również i materiału wyjściowego (SiBEA) po usunięciu atomów glinu z jego struktury. Tworzenie wakancji w strukturze zeolitu zostało potwierdzone wynikami badań spektroskopii w podczerwieni

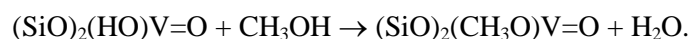
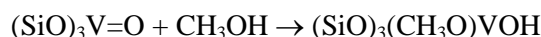


Rys. 4. Proponowana struktura form wanadu w zeolicie BEA po jego wprowadzeniu po procesie dealuminacji. [H5]

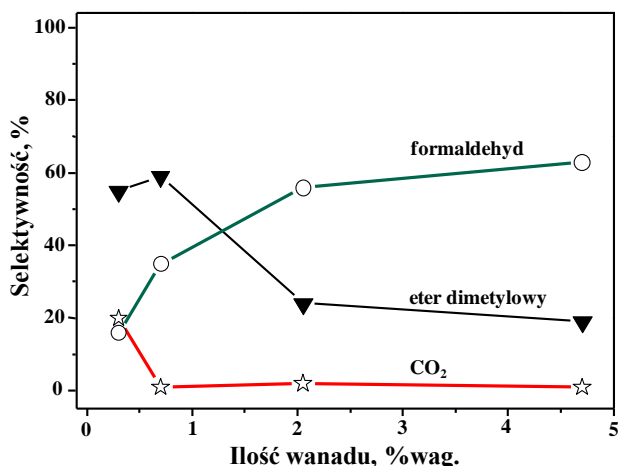
Wyniki, a także wcześniejsze badania spektroskopii fotoluminescencyjnej [21], fotoakustycznej [22] i obliczenia teoretyczne [23] zaproponowano strukturę otrzymanych form wanadu przedstawioną na **rysunku 4**. Warto podkreślić, iż grupy hydroksylowe związane z formami wanadu na powierzchni materiału wykazały charakter kwasowy na co wskazały badania spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem pirydyny jako cząsteczki sondy.

Aktywność katalityczna

Zastosowanie materiałów BEA z wanadem wprowadzonym selektywnie w pozycje sieciowe zeolitu miały na celu wyjaśnienie roli izolowanych centrów metalu, a także ich otoczenia chemicznego, przede wszystkim wpływu nukleofilowości sąsiadujących atomów tlenu, w procesie utleniania metanolu. Pierwszym etapem procesu utleniania metanolu jest oderwanie wodoru z wytworzeniem zaadsorbowanej na powierzchni katalizatora grupy metoksylowej. W przypadku badanych materiałów proces ten może zachodzić z udziałem grup $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}$ lub $(\text{SiO})_2(\text{HO})\text{V}=\text{O}$, w których odpowiednio V^{5+} stanowi centrum kwasowe typu Lewisa, a grupa hydroksylowa centrum kwasowe typu Brønsteda. Proces ten można zatem przedstawić następująco:



Wykazano, iż kolejne etapy procesu są w dużej mierze zdeterminowane nukleofilowością tlenu związanego z wanadem, który jest odpowiedzialny za oderwanie atomu wodoru z grupy metoksylowej. W wyniku tego dochodzi do utworzenia cząsteczki formaldehydu. Selektowności do odpowiednich produktów w procesie utleniania metanolu w zależności od ilości wanadu wprowadzonego do zeolitu przedstawia **rysunek 5**. Stosunkowo wysoka selektywność tworzenia CO_2 z udziałem katalizatora o najmniejszej zawartości wanadu wskazała na silnie nukleofilowy charakter tlenu grupy wanadylowej, $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}$, która sprzyja całkowitemu utlenieniu metanolu. Badania powierzchni materiałów potwierdziły, iż wraz ze wzrostem zawartości wanadu rośnie także liczba



Rys. 5. Zależność selektywności w procesie utleniania metanolu tlenem od ilości wanadu w zeolicie BEA. [H5]

Ponadto, warto podkreślić iż wskazano sposób pozwalający zróżnicować nukleofilowość atomu tlenu w sąsiedztwie wanadu w zeolitach. Tego typu prace w kontekście procesu utleniania metanolu nie były wcześniej opisane w literaturze.

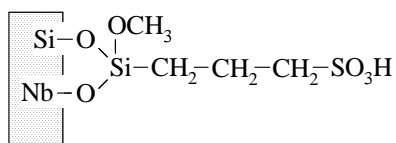
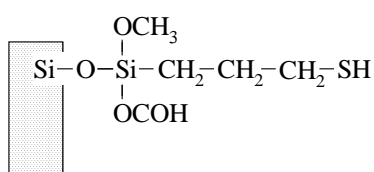
4.2.4. Materiały zawierające silne centra kwasowe

Rozwój procesów katalitycznych przebiegających w fazie ciekłej z wykorzystaniem stałych kontaktów o właściwościach kwasowych jest ograniczony możliwością uzyskania odpowiednich materiałów, które byłyby pożądane dla tego typu warunków prowadzenia reakcji. Przykładem może być rozmiar porów nośnika fazy aktywnej, który w znacznym stopniu determinuje wielkość cząsteczek stosowanych reagentów, a także tworzących się produktów. W przypadku estryfikacji najczęściej wymagana jest obecność porów o dużej średnicy zapobiegająca problemom z dyfuzją dużych cząsteczek związków organicznych. W literaturze przedstawiono możliwość zastosowania krzemionkowych materiałów typu MCM-41 [24] i SBA-15 [25] modyfikowanych związkami organokrzemowymi, które były źródłem centrów kwasowych (grupy sulfonowe). Te ostatnie często uzyskiwane są poprzez utlenienie grupy -SH nadtlaniem wodoru w zakotwiczonej cząsteczce modyfikatora. W ramach prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego podjęto próbę syntezy tego typu układów katalitycznych z wykorzystaniem dwóch różnych mezoporowatych struktur, tj. SBA-15 i MCF, przy czym w celu zwiększenia skuteczności utleniania grup -SH zastosowano niob jako aktywator nadtlenu wodoru. Katalizatory, w których modyfikator wprowadzano i utleniano w trakcie jednoetapowej hydrotermalnej syntezy opisano w pracy [H4] dla struktury SBA-15 i w pracy [H8] dla struktury MCF. Centra kwasowe w materiale SBA-15 generowane były także po syntezie mezoporowatego nośnika, a wyniki badań przedstawiono w pracy [H6]. Ponadto, przeprowadzono badania mające na celu wyjaśnienie roli niobu w tworzeniu centrów kwasowych i jego wpływu na właściwości fizyko-chemiczne uzyskanych materiałów, a wyniki tych badań zawarto w pracy [H7].

Charakterystyka materiałów

W pracy [H4] po raz pierwszy opisano bifunkcyjne katalizatory o strukturze SBA-15 zawierające niob oraz dodatkowo modyfikowane w trakcie syntezy mezoporowatego materiału (3-merkaptopropyl)trimetoksysilanem (MPTMS). W celu utlenienia grup tiolowych w MPTMS użyto znacznie mniejszej ilości nadtlenu wodoru niż miało to miejsce we wcześniejszych pracach

dotyczących modyfikacji mezoporowatych krzemionek, np. [25]. Co prawda wykazano, iż obecność niobu w mieszaninie syntezowej powoduje zmniejszenie ilości zakotwiczonego MPTMS, jednakże tak otrzymany materiał charakteryzuje się znacznie większą liczbą centrów kwasowych, w porównaniu z krzemionkowym analogiem. Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopii w podczerwieni, a także danych analizy elementarnej wykazano, iż znacznie mniejsza liczba grup metoksylowych związanych z MPTMS (w symbolach katalizatorów określana skrótowo MP) obecna jest w materiale zawierającym niob. Analizy te pozwoliły oszacować, iż w statystycznym ujęciu w materiałach MP-NbSBA-15 modyfikator krzemooorganiczny zakotwicza się na powierzchni materiału z udziałem dwóch grup metoksylowych, natomiast w katalizatorze MP-SBA-15 z udziałem jednej grupy metoksylowej. Dodatkowo, na podstawie badań derywatograficznych wykazano, iż MPTMS jest bardziej stabilny na powierzchni niobokrzemianu. W przypadku mezoporowatej krzemionki obserwowano także w widmie w podczerwieni pasma pochodzące od drgań C=O, co skorelowano z częściowym utlenieniem grup metoksylowych. Tego nie obserwowano w przypadku materiałów



Rys. 6. Formy MPTMS na powierzchni SBA-15 i NbSBA-15 otrzymanych metodą jednoetapowej syntezy. [H4]

zawierających niob, co zostało przypisane selektywnemu utlenianiu grup tiolowych przez aktywowany nadtlenuk wodoru. Badania te pozwoliły ostatecznie na zaproponowanie odmiennego charakteru powierzchni obu grup materiałów, który schematycznie przedstawiony jest na **rysunku 6**. Schemat przedstawiony na rysunku 6 wskazuje także na różnice w stabilności zakotwiczonego modyfikatora, co rzeczywiście obserwowano w przypadku obu próbek.

Prace dotyczące roli niobu w otrzymywaniu materiałów o właściwościach kwasowych zostały rozszerzone w publikacji [H7]. W tym celu badano dwie różne mezoporowate struktury, tj. SBA-15 i MCF. Stwierdzono, iż typ materiału nie ma wpływu na pozytywne działanie niobu w generowaniu grup sulfonowych na powierzchni niobokrzemianu, a także w zabezpieczającej roli niobu przed utlenianiem grup metoksylowych.

Badania związane z mezostrukturalnymi pianami komórkowymi modyfikowanymi przez MPTMS oraz niob kontynuowano w publikacji [H8]. Dodatkowo, w celach porównawczych w trakcie syntezy materiałów zastosowano także tantal, który znajduje się w tej samej grupie w układzie okresowym pierwiastków co niob. Stwierdzono, iż efektywność wprowadzenia MPTMS do struktury typu MCF jest mniejsza niż dla materiału SBA-15, a obecność niobu lub tantalu także nieznacznie zmniejsza ilość wbudowanego organosilanu. Z drugiej strony badania XRF wykazały, iż w obecności MPTMS efektywność wprowadzenia tantalu wzrasta do 100% w badanym zakresie (Si/Ta = 64), co różnicowało materiały MP-TaMCF oraz MP-NbMCF. W przypadku tego ostatniego uzyskano 50% efektywność wprowadzenia niobu.

W celu weryfikacji wpływu niobu na efektywność utleniania grup tiolowych przeprowadzono także badania, w których MPTMS wprowadzano po syntezie krzemionkowego i niobokrzemianowego materiału SBA-15. Uzyskane wyniki charakterystyki otrzymanych w ten sposób materiałów zostały przedstawione w pracy [H6]. Wykazano, iż niezależnie od tego czy proces utleniania grup tiolowych prowadzony jest w trakcie jednoetapowej hydrotermalnej syntezy materiału mezoporowatego (prace [H4, H7, H8]), czy po wprowadzeniu MPTMS metodą jego zakotwiczenia (praca [H6]), większą liczbę grup sulfonowych uzyskuje się gdy prekursor niobu jest obecny w mieszaninie syntezowej, bądź w materiale poddawanym modyfikacji posyntezy (NbSBA-15). Tak więc sposób wprowadzenia MPTMS nie wpływa znacząco na pozytywne działanie niobu na proces utleniania grup tiolowych. Z drugiej strony w pracy [H6] wykazano, iż stabilność utlenionych form MPTMS nie zależy od obecności Nb w strukturze SBA-15 w przypadku, gdy organosilan wprowadzany jest przy

użyciu metody zakotwiczenia. Ponadto, badania derywatograficzne wykazały, iż w przypadku metody posyntezyowego zakotwiczenia MPTMS w SBA-15 występuje w dwóch formach, tj. słabiej i mocniej związanej z powierzchnią nośnika.

Podsumowując należy stwierdzić, iż po raz pierwszy zastosowano niob w celu zwiększenia efektywności utleniania grup tiolowych dla otrzymania katalizatorów charakteryzujących się silnymi właściwościami kwasowymi. Pozytywny wpływ niobu na utlenienie grup tiolowych nie jest zależny od sposobu wprowadzenia MPTMS na powierzchnię nośnika.

Aktywność katalityczna

Otrzymane materiały zawierające centra kwasowe, a także w celach porównawczych komercyjne katalizatory kwasowe (Nafion SAC 13 i Amberlyst-15), wykorzystano w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Wyniki reakcji dla wybranych katalizatorów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Konwersja i selektywność w procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem

Katalizator	Praca	Konwersja glicerolu, %	Selektywność, %		
			MAG	DAG	TAG
MP-SBA-15	H4, H7	54	26	58	16
MP-NbSBA-15	H4, H7	66	11	53	36
MP-MCF	H8	85	12	54	34
MP-NbMCF	H8	89	11	51	38
MP/SBA-15	H6	78	9	51	40
MP/NbSBA-15	H6	92	11	50	39
Nafion SAC 13	H8	94	12	53	35
Amberlyst-15	H8	89	10	48	42

Warunki reakcji; Masa katalizatora - 0,1 g; Czas - 4 godziny; temperatura - 150°C; stosunek molowy kwasu octowego do glicerolu - 9:1 (masa glicerolu - 2,5 g)

MAG - monoacetyloglicerole; DAG - diacetyloglicerole; TAG - triacetyloglicerol

Ze względu na właściwości fizykochemiczne kontaktów, a także uzyskanie wyniki procesu katalitycznego, katalizatory można podzielić na trzy grupy.

- Materiały o strukturze SBA-15 (MPTMS wprowadzony w trakcie syntezy katalizatora)

Katalizatory z tej grupy zostały opisane w pracach [H4] i [H7]. Obserwowano wyraźną różnicę pomiędzy materiałami krzemionkowymi oraz niobokrzemianowymi. Dla tych ostatnich odnotowano znacznie wyższą konwersję glicerolu, ale przede wszystkim znacznie wyższą selektywność tworzenia triacetyloglicerolu. Z zastosowaniem materiałów MP-NbSBA-15 uzyskano sumaryczną selektywność do DAG i TAG wynoszącą prawie 90 %.

- Materiały o strukturze MCF (MPTMS wprowadzony w trakcie syntezy katalizatora)

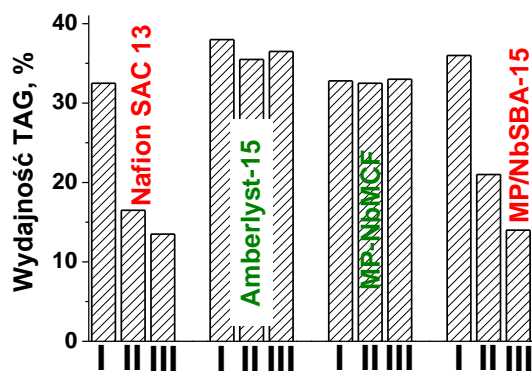
Katalizatory z tej grupy zostały przedstawione w pracy [H8]. W porównaniu do materiałów o strukturze SBA-15 uzyskano wyższą konwersję glicerolu, co zostało przypisane obecności porów charakteryzujących się większą średnicą. Przy zbliżonej selektywności do pożądanego produktu (triacetyloglicerolu) w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem, pozwoliło to na uzyskanie wyższej jego wydajności. Wartości uzyskanej wydajności TAG były porównywalne z tą uzyskaną dla

komercyjnych materiałów zawierających centra kwasowe stosowanych jako odnośniki, takich jak Nafion SAC 13 czy Amberlyst-15.

- Materiały o strukturze SBA-15 (MPTMS wprowadzony po syntezie nośnika)

Katalizatory z tej grupy zostały opisane w pracy [H6]. Ze względu na znaczny nadmiar molowy nadtlenu wodoru, używanego do utleniania grup tiolowych, w stosunku do zakotwiczonego MPTMS w materiałach tych obserwowano większą liczbę centrów kwasowych typu Brønsteda (grupy sulfonowe) w stosunku do dwóch pierwszych opisanych grup katalizatorów. Miało to przełożenie na wartość uzyskanej aktywności w procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Materiały te wykazywały wysoką selektywność do TAG, przy znacznie wyższej konwersji glicerolu. Fakt ten tłumaczono także lokalizacją MPTMS w bardziej dostępnych miejscach dla reagentów, co sprzyjało uzyskaniu wyższych wartości konwersji alkoholu.

Ze względu na potencjalne zastosowanie uzyskanych materiałów w procesach estryfikacji istotnym elementem badań były testy stabilności katalitycznej (badania aktywności w kolejnych cyklach reakcji z użyciem tego samego kontaktu). Stwierdzono, iż sposób wprowadzenia MPTMS na powierzchnię mezoporowatej krzemionki bądź niobokrzemianu, niezależnie od jej struktury, ma



Rys. 7. Wyniki testu stabilności katalitycznej materiałów - wydajność triacetyloglicerolu (TAG) w trzech kolejnych cyklach reakcji (I, II i III).

znaczący wpływ na możliwości aplikacyjne materiałów. Podczas gdy kontakty przygotowane w trakcie jednoetapowej syntezy nie zmieniały swojej aktywności w kolejnych cyklach reakcji, posyntezytowane wprowadzenie MPTMS prowadziło do uzyskania materiałów charakteryzujących się mniejszą stabilnością katalityczną (rysunek 7). Uzyskane wyniki korelowały się z danymi badań derywatograficznych, które wskazywały także na mniejszą stabilność grup sulfonowych w materiałach uzyskanych poprzez nanoszenie MPTMS na mezoporowaty nośnik. Brak stabilności katalitycznej wykazał także stosowany materiał porównawczy, tj. Nafion SAC 13.

Podsumowując należy podkreślić, że jednoetapowa metoda syntezy mezoporowatych materiałów niobokrzemianowych modyfikowanych MPTMS w obecności H_2O_2 pozwala na uzyskanie katalizatorów kwasowych charakteryzujących się dużą aktywnością w procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem, a także stabilnością katalityczną. Pozwala to zaliczyć te materiały jako katalizatory mogące znaleźć zastosowanie w procesach estryfikacji prowadzonych w fazie ciekłej.

4.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań syntezy i charakterystyki katalizatorów można zaliczyć:

1. Wyjaśnienie wpływu struktury różnych mezoporowatych krzemianowych układów, tj. MCM-41, SBA-3, SBA-15, na właściwości katalityczne otrzymanych materiałów.
 - Określenie wpływu prekursora krzemu, rodzaju templaty oraz warunków syntezy na właściwości powierzchniowe mezoporowatych materiałów krzemianowych.
 - Stwierdzenie korelacji pomiędzy obecnością rodników E^\cdot , $Si-O^\cdot$, $SiOO^\cdot$ oraz śladowych ilości żelaza i jonów chlorkowych, a aktywnością materiałów krzemianowych w procesach katalitycznych, np. utleniania metanolu.
2. Określenie właściwości powierzchniowych mezostrukturalnych pianek (MCF) zawierających niob.
3. Określenie właściwości powierzchniowych mezoporowatych materiałów typu SBA-15 o wysokiej zawartości niobu w strukturze.
4. Zsyntetyzowanie (po raz pierwszy) bifunkcyjnych katalizatorów typu SBA-15 zawierających niob i centra kwasowe SO_3H pochodzące z utlenienia grupy SH w (3-merkaptopropylo)trimetoksylanie.
 - Wykazanie, iż dodatek niobu w trakcie syntezy materiału umożliwia efektywne utlenienie grup tiolowych (w cząsteczce (3-merkaptopropylo)trimetoksylanu) do sulfonowych nadtleniem wodoru, czego nie obserwuje się w przypadku materiałów krzemionkowych.
 - Ukazanie zabezpieczającej roli niobu przed utlenianiem grup metoksyłowych, przy udziale których związków krzemoorganiczny wiązany jest na powierzchni.
 - Wskazanie, iż oddziaływanie niobu z zakotwiczonymi grupami krzemoorganicznymi prowadzi do zwiększenia ich stabilności na powierzchni mezoporowatego materiału.
5. Otrzymanie (po raz pierwszy) bifunkcyjnych katalizatorów typu SBA-15 metodą posyntezyową zawierających niob i centra kwasowe SO_3H pochodzące z utlenienia grupy SH w (3-merkaptopropylo)trimetoksylanie.
 - Stwierdzenie, iż oddziaływanie niobu z zakotwiczonymi grupami krzemoorganicznymi jest słabsze, niż w przypadku materiałów otrzymanych na drodze hydrotermalnej syntezy.
 - Wykazanie heterogeniczności zakotwiczenia grup krzemoorganicznych (słabiej i mocniej związanych) na powierzchni mezoporowatego materiału.

Właściwości fizykochemiczne katalizatorów w znaczny sposób wpływają na ich aktywność katalityczną w reakcjach przemian alkoholi, tj. utleniania metanolu i estryfikacji kwasu octowego glicerolem.

Najważniejsze osiągnięcia związane z zastosowaniem otrzymanych katalizatorów w badanych procesach katalitycznych przedstawiono poniżej z podziałem na dwie reakcje katalityczne:

1. Utlenianie metanolu

- Wyjaśnienie aktywności krzemianowych materiałów mezoporowatych w reakcji utleniania metanolu, związanej z obecnością form rodnikowych na powierzchni materiału oraz zanieczyszczeń (śladowe ilości żelaza i jonów chlorkowych).
- Wykazanie, że nie wszystkie formy niobu biorą udział w procesie katalitycznego utleniania metanolu.
- Stwierdzenie zależności selektywności tworzenia formaldehydu od ilości form wanadu $(\text{SiO})_2(\text{HO})\text{V}=\text{O}$ w materiałach typu BEA, w których wanad został wprowadzony do struktury zeolitu. Przypisanie selektywności do formaldehydu umiarkowanej nukleofilowości zasadowego tlenu w grupie wanadylowej ($\text{V}=\text{O}$) modyfikowanej grupą hydroksylową.
- Zwiększenie wiedzy na temat ścieżek w reakcji przemiany metanolu w warunkach utleniających (tlen jako utleniacz) zachodzącej przy udziale centrów typu: redoks, zasadowych i kwasowych.

2. Estryfikacja kwasu octowego glicerolem

- Uzyskanie wysokiej selektywności do triacetyloglicerolu i diacetylogliceroli (ok. 90 %) przy zastosowaniu niobowokrzemianowych materiałów SBA-15 modyfikowanych MPTMS.
- Wykazanie wysokiej wydajności tworzenia triacetyloglicerolu (ok. 35 %) z zastosowaniem mezostrukturalnych pianek komórkowych (MCF) zawierających niob i utlenione formy MPTMS na powierzchni.
- Otrzymanie katalizatorów wykazujących porównywalną bądź wyższą stabilność katalityczną w odniesieniu do komercyjnych katalizatorów kwasowych (Amberlyst-15 czy Nafion SAC 13).
- Określenie wpływu sposobu preparatyki katalizatorów (modyfikacja w trakcie lub po syntezie mezoporowatego materiału) na stabilność w procesie estryfikacji i możliwość ponownego użycia katalizatora.

Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, *Catalysis Today* **51** (1999) 561-580.
- [2] A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, F. Arena, N. Giordano, *Journal of Catalysis* **148** (1994) 514-523.
- [3] J.N. Armor, P.M. Zambri, *Journal of Catalysis* **73** (1982) 57-65.
- [4] Y. Barboux, D. Bouqueniaux, G. Fornasari, F. Trifirò, *Applied Catalysis A: General* **125** (1995) 303-312.
- [5] A. Bendandi, G. Fornasari, M. Guidoreni, L. Kubelkova, M. Lucarini, F. Trifirò, *Topics in Catalysis* **3** (1996) 337-354.
- [6] A. Satsuma, N. Sugiyama, Y. Kamiya, T. Hattori, *Chemistry Letters* **26** (1997) 1051-1052.
- [7] Y. Matsumura, K. Hashimoto, J.B. Moffat, *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 10448-10449.
- [8] R.M. Dessau, *Zeolites* **10** (1990) 205-206.
- [9] I. Sobczak, A. Kusior, J. Grams, M. Ziolk, *Journal of Catalysis* **245** (2007) 259-266.
- [10] I. Nowak, M. Ziolk, *Chemical Reviews* **99** (1999) 3603-3624.
- [11] M. Ziolk, P. Decyk, I. Sobczak, M. Trejda, J. Florek, H. Golinska, W. Klimas, A. Wojtaszek, *Applied Catalysis A:General* **391** (2011) 194-204.
- [12] M. Ziolk, I. Sobczak, M. Trejda, *The role of niobium species in heterogeneous catalysis-selected aspects, Niobium: Properties, Production and Applications*, Nova Science, New York, 2011, 1-46.
- [13] B. Kilos, I. Nowak, M. Ziolk, A. Tuel, J.C. Volta, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 1461-1468.
- [14] M. Ziolk, I. Sobczak, A. Lewandowska, I. Nowak, P. Decyk, M. Renn, B. Jankowska, *Catalysis Today* **70** (2001) 169-181.
- [15] X. Gao, I.E. Wachs, M.S. Wong, J.Y. Ying, *Journal of Catalysis* **203** (2001) 18-24.
- [16] G. Deo, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis* **146** (1994) 323-334.
- [17] R.Z. Khaliullin, A.T. Bell, *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 7832-7838.
- [18] G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 5263-5269.
- [19] J.M. Tatibouet, *Applied Catalysis A:General* **148** (1997) 213-252.
- [20] M. Ziolk, I. Nowak, B. Kilos, I. Sobczak, P. Decyk, M. Trejda, J.C. Volta, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2004) 571-581.
- [21] S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 6012-6020.
- [22] S. Dzwigaj, P. Massiani, A. Davidson, M. Che, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **155** (2000) 169-182.
- [23] F. Tielens, M. Calatayud, S. Dzwigaj, M. Che, *Microporous and Mesoporous Materials* **119** (2009) 137-143.
- [24] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J.n. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Journal of Catalysis* **193** (2000) 283-294.
- [25] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chemistry of Materials* **12** (2000) 2448-2459.

5. Omówienie przebiegu kariery naukowej i pozostałych prac habilitanta

Prace badawcze prowadzone przeze mnie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dotyczą zagadnień związanych z katalizą heterogeniczną, a w szczególności z preparatyką stałych kontaktów, ich charakterystyką i zastosowaniem w różnych procesach wymagających ich udziału. Główny nurt moich aktualnych badań został przedstawiony przy omówieniu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego. Poniżej przedstawiona jest tematyka badawcza realizowana przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych, a także ta prowadzona równoległe wraz z pracami habilitacyjnymi.

Katalizatory zawierające żelazo

Pierwsze moje prace badawcze dotyczyły sit molekularnych zawierających żelazo, ich charakterystyki i zastosowaniu w różnych procesach typu redoks. Jeszcze w ramach pracy magisterskiej prowadziłem prace związane z rozkładem tlenku azotu oraz jego redukcji propenem z wykorzystaniem zeolitu ZSM-5 i materiałów MCM-41 modyfikowanych azotanem(V) żelaza(III). Wyniki te były podstawą przedstawionej pracy magisterskiej i zostały również opisane w [Zał. 4 - praca 1].

Badania dotyczące katalizatorów, których głównym składnikiem aktywnym były kationy żelaza zostały znacznie rozszerzone w ramach mojej pracy doktorskiej. Za jej cel postawiono przygotowanie mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 zawierających żelazo, które wprowadzano zarówno w trakcie syntezy mezoporowatego sita jak też z zastosowaniem różnych posyntezywnych technik modyfikacji. W przypadku tej drugiej techniki po raz pierwszy wykorzystano ferrocenowy kwas karboksylowy [Zał. 4 - praca 6]. Przygotowane katalizatory poddano charakterystyce fizykochemicznej oraz zbadano ich aktywność katalityczną w procesach utleniania i sulfuryzacji metanolu, utleniania cykloheksenu czy hydroksylacji fenolu. Wyniki tych badań zostały opisane w kilku pracach [Zał. 4 - prace 2,3, 5, 6, 8, 9] i podsumowane w pracy przeglądowej [Zał. 4 - praca 7].

W zakresie badań fizykochemicznych określono rodzaj tworzących się centrów żelazowych, ich liczbę oraz dyspersję. W tym celu zastosowano różne techniki badawcze, np. spektroskopię FTIR połączoną z adsorpcją NO, temperaturowo programowaną redukcję wodorem (H_2 -TPR), spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) czy spektroskopię Mössbauera. Niewątpliwym osiągnięciem tego cyklu badań było uzyskanie wysokiej dyspersji żelaza w mezoporowatym materiale typu MCM-41, przy zastosowaniu nowej procedury modyfikacji polegającej na zakotwiczeniu kompleksu metaloorganicznego, a następnie kalcynacji uzyskanego materiału [Zał. 4 - praca 6]. Przeprowadzone analizy wykazały, iż na rodzaj tworzących się form żelaza ma wpływ nie tylko technika modyfikacji, ale również skład chemiczny mezoporowatego nośnika. Wykazano, iż obecność glinu w strukturze materiałów MCM-41 prowadzi do większej izolacji centrów żelazowych.

W zakresie badań katalitycznych cennym osiągnięciem było uzyskanie wysokiej aktywności materiałów niobokrzemianowych modyfikowanych żelazem w procesie hydrosulfuryzacji metanolu, zachodzącym z ponad 90 % selektywnością do sulfidu metylowego [Zał. 4 - praca 9]. Wykazano, iż w tej reakcji bierze udział para centów kwasowo-zasadowych Lewisa: $Fe^{\delta+}$ i $NbO^{\delta-}$. Przedstawiono także możliwość zastosowania równoległe procesów utleniania i sulfuryzacji metanolu jako komplementarnych reakcji testowych, mogących znaleźć zastosowanie do identyfikacji centrów kwasowych i zasadowych na powierzchni materiału. Katalizatory żelazowe wykazywały również wysoką aktywność w procesie utleniania metanolu. Jedynym produktem reakcji był formaldehyd. W obecności materiałów zawierających na powierzchni ferrocenowy kwas karboksylowy obserwowano polimeryzację fenolu, przy czym skład uzyskanych produktów zależny był od natury i składu chemicznego nośnika.

Procesy przemiany metanolu

Bezpośrednio po obronie pracy doktorskiej podjąłem prace nad konstrukcją nowego układu do badań procesu utleniania oraz rozkładu metanolu, pozwalającego na dokładniejszą kontrolę parametrów procesu i analizy produktów. Układ ten stosowałem także w pracach stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego.

Pierwsze badania dotyczące utleniania metanolu prowadzono z wykorzystaniem katalizatorów o strukturze MCM-41 zawierających Au, V i Nb [Zał. 4 - praca 11]. Wykazano, iż zarówno skład chemiczny jak i metoda preparatyki kontaktów ma istotny wpływ na uzyskaną konwersję metanolu, a także selektywność tworzenia poszczególnych produktów w reakcji. Wskazano, iż w układzie mieszanym AuVNbMCM-41 uzyskuje się najwyższą selektywność tworzenia formaldehydu, co tłumaczono słabszą jego chemisorpcją na powierzchni tego katalizatora. Proces utleniania metanolu prowadzono także na różnych katalizatorach zawierających niob, o strukturze amorficznej oraz krystalicznej. Badania te w formie pracy przeglądowej zostały opisane w [Zał. 4 - praca 18]. W pracy wykazano między innymi, iż amorficzny tlenek niobu(V) jest bardziej aktywny w procesie utleniania metanolu w fazie gazowej niż krystaliczny tlenek niobu(V), jednakże nie wykazuje on pożądanej selektywności. Z drugiej strony, dużą selektywność tworzenia formaldehydu można uzyskać, gdy niob jest zdyspergowany na powierzchni amorficznej krzemionki.

Podjąłem badania dotyczące transformacji metanolu w fazie gazowej także w nieobecności tlenu, tj. procesu o dużym znaczeniu przemysłowym. Standardowo, w tym celu wykorzystywane są wodorowe formy zeolitu ZSM-5. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano zeolity warstwowe (MCM-22 i MCM-56), które modyfikowano molibdenem. W pracy [Zał. 4 - praca 27] wykazano, iż różne właściwości kwasowe obu zeolitów determinują różnice w formach molibdenu występujących na powierzchni MCM-22 i MCM-56. W przypadku tego ostatniego materiału, również ze względu na jego strukturę, obserwowano większe krystalizacje tlenku molibdenu. Wykazano, iż wprowadzenie molibdenu do zeolitu zmniejsza właściwości kwasowe katalizatora, co sprzyja uzyskaniu większej selektywności do C_4^- , który w warunkach stosowanych w pracy był głównym produktem reakcji.

Prowadzono także badania dotyczące przemiany metanolu w obecności siarkowodoru, z wykorzystaniem mezoporowatych nośników o różnych strukturach, tj. MCM-41, SBA-3 i SBA-15, modyfikowanych chromem [Zał. 4 - praca 15]. Reakcja sulfuryzacji metanolu wymaga obecności zarówno centrów kwasowych jak i zasadowych. Z tego względu, nośniki przed modyfikacją nie wykazywały aktywności we wspomnianym procesie. Różnice w aktywności otrzymanych katalizatorów zawierających chrom zostały skorelowane z ich różnymi właściwościami zasadowymi, które określono w reakcji cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu. Większa liczba centrów zasadowych umożliwiała uzyskanie większej wartości konwersji metanolu. Dodatkowo obserwowano wzrost aktywności katalizatorów wraz z czasem trwania reakcji. Wyjaśniono to modyfikacją powierzchni materiałów poprzez dysocjatywną chemisorpcję siarkowodoru, która prowadziła do wytworzenia centrów kwasowych typu Brønsteda na powierzchni kontaktu.

Wprowadzanie metali do struktury sit molekularnych

Duża część badań dotyczących wprowadzania metali, głównie niobu, do struktury mezoporowatych krzemionek stanowiła prace będące podstawą postępowania habilitacyjnego, np. [H1] i [H2]. Dowody dotyczące możliwości wprowadzenia różnych metali, takich jak: miedź, żelazo, niob, wanad czy molibden, do struktury mezoporowatych krzemionek, a także charakterystyka uzyskanych materiałów zostały zawarte w [Zał. 4 - praca 4].

Uczestniczyłem w badaniach nad możliwością wprowadzenia metali w pozycje sieciowe zeolitów o strukturze fojazytu [Zał. 4 - prace 16,17]. Po raz pierwszy wprowadzono Nb i Ta do struktury tych krystalicznych materiałów, przy czym stwierdzono, iż tantal łatwiej lokalizuje się w strukturze zeolitu.

W celu uzyskania nowych zeolitów stosowano etanolan niobu(V) i tantalu(V) jako prekursorzy metalu w żelu syntezowym. Przy założonym stosunku molowym Si/Nb(Ta) = 64 wykazano, iż oba metale lokalizują się w całości w sieci sita molekularnego. Nadmiar dodatniego ładunku związanego z wprowadzeniem pierwiastka na +5 stopniu utlenienia do sieci zeolitu kompensowany był poprzez grupy hydroksylowe, które wykazywały właściwości zasadowe, na co wskazał proces cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu prowadzący głównie do 3-metylo-2-cyklopenen-1-onu. Z drugiej strony obecność centrów kwasowych typu Lewisa została wykazana poprzez badania spektroskopii w podczerwieni połączonej z adsorpcją pirydyny, jak i poprzez reakcję testową - kraking kumenu. Możliwość wprowadzenia metali z grupy 5 do struktury zeolitu została wcześniej potwierdzona na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych dla wanadu i opisana w pracy [Zał. 4 - praca 12].

Synteza materiałów o właściwościach kwasowych

W pracach habilitacyjnych, w kontekście katalizatorów kwasowych, moją uwagę skupiłem głównie na zwiększeniu efektywności utleniania grup tiolowych we wprowadzonych cząsteczkach MPTMS poprzez dodanie do syntezy materiału związków niobu. Ponadto, równolegle prowadzone były także prace w ramach doktoratu, którego byłem promotorem pomocniczym, mające na celu syntezę mezostrukturalnych pianek komórkowych z wykorzystaniem mniejszej ilości kwasu solnego, co pozwoliłoby na redukcję jonów chlorkowych w uzyskanym materiale. Stwierdzono pozytywny wpływ jaki wywierają organokrzemiany (MPTMS i APTMS) na zwiększenie efektywności tworzenia struktury pianek komórkowych. Wyniki tych badań zostały przedstawione w pracy [Zał. 4 - praca 23]. Wykazano, iż synteza materiałów MCF przy zmniejszonej ilości kwasu solnego prowadziła do uzyskania mieszaniny SBA-15 i MCF, podczas gdy dodanie organokrzemianu w trakcie syntezy pozwoliło na uzyskanie czystej struktury typu MCF. Określono, iż organokrzemiany (MPTMS i APTMS) spełniają podwójną rolę w trakcie syntezy pianek komórkowych. Po pierwsze są źródłem centrów aktywnych po ich wprowadzeniu na powierzchnię, ale także przy ich zakotwiczeniu są źródłem metanolu. Powstaje on w wyniku hydrolizy grup metoksyłowych. Wytworzony w ten sposób metanol działa jako kosurfaktant, zwiększając działanie etanolu pochodzącego z hydrolizy ortokrzemianu tetraetylu.

Katalizatory o strukturze typu MCF modyfikowane MPTMS i niobem wykazywały wysoką aktywność w procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem, porównywalną z materiałami komercyjnymi [H8]. Podjęto zatem również prace mające na celu zwiększenie właściwości kwasowych tego typu materiałów poprzez wprowadzenie dodatkowo fosforu [Zał. 4 - praca 25]. Wykazano, iż pomimo stosunkowo małej ilości tego pierwiastka, który można wprowadzić w jednoetapowej syntezie mezostrukturalnych pianek komórkowych, jego obecność ma istotny wpływ na aktywność katalityczną uzyskanych materiałów. Udowodniono, iż fosfor na powierzchni MCF jest źródłem dodatkowych centrów kwasowych typu Brønsteda, co pozwala uzyskać większą konwersję glicerolu. Najbardziej aktywnym katalizatorem we wspomnianym procesie był materiał zawierający grupy sulfonowe pochodzące z utlenionej formy MPTMS oraz zarówno Nb jak i P.

Mezostrukturalne pianki komórkowe posiadające silne centra kwasowe zostały także wykorzystane jako katalizatory reakcji pomiędzy acetonem a glicerolem, przy czym przebieg reakcji monitorowany był z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej [Zał. 4 - praca 26]. Badania wskazały, iż w przypadku najbardziej aktywnych katalizatorów w zakresie temperatur ok. 293-313 K można uzyskać konwersję glicerolu rzędu do 80%, przy niemal całkowitej selektywności do pożądanego produktu, tj. solketalu. Wykazano także zależność ilości uzyskanego solketalu od liczby centrów kwasowych, jak również od wielkości porów materiału. Ponadto, badania ramanowskie jednoznacznie wskazały, iż prekursorem dla solketalu jest tworzący się addukt pomiędzy acetonem i glicerolem.

6. Omówienie wszystkich osiągnięć naukowo-badawczych

6.1. Autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych

Na mój dorobek naukowy składa się **63** prac naukowych, w tym:

a) 27 publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), w tym:

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora - 8 publikacji

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - 19 publikacji

Prace opublikowane są w następujących czasopismach:

Czasopismo	Liczba	5-letni IF
Catalysis Today	7	3,420
Microporous and Mesoporous Materials	5	3,400
Studies in Surface Science and Catalysis	4	0
Applied Catalysis A: General	3	4,038
Journal of Catalysis	2	6,423
Applied Catalysis B: Environmental	1	6,423
Journal of Physical Chemistry C	1	4,835
Catalysis Letters	1	2,260
Journal of Physics and Chemistry of Solids	1	1,635
C. R. Chimie	1	1,646
Polish Journal of Environmental Science	1	0,762

Skrócona analiza bibliometryczna:

Sumaryczny **Impact Factor** z roku opublikowania (wszystkie publikacje z bazy JCR): **74,810**

Średni **Impact Factor** (wszystkie publikacje z bazy JCR): **2,771**

Sumaryczna **liczba cytowań** wg bazy Web of Science z dnia 11.10.2014

z autocytowaniami: 321

bez autocytowań: 252

Sumaryczna **liczba cytowań** wg bazy Scopus z dnia 11.10.2014

z autocytowaniami: 308

bez autocytowań: 254

Indeks Hirsha - 11 (wg. bazy Scopus) **11** (wg. bazy Web of Science)

Prace z największą liczbą cytowań (bez autocytoowań habilitanta) - Web of Science 11.10.2014

Nr	Publikacja	Liczba cytowań*
1	M. Ziółek, I. Nowak, B. Kilos, I. Sobczak, P. Decyk, M. Trejda , J.C. Volta „ <i>Template synthesis and characterisation of mesoporous molecular sieves of MCM-41 type containing various transition metal elements – TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo)</i> ”, <i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i> , 65 (2004) 571-581.	47
2	P. Decyk, M. Trejda , M. Ziółek, J. Kujawa, K. Głaszczka, M. Bettahar S. Monteverdi i M. Mercy, „ <i>Physico-chemical and catalytic properties of iron doped silica – the effect of preparation and pretreatment methods</i> ”, <i>J. Catal.</i> , 219 (2003) 146-155.	26
3 H1	M. Trejda , A. Tuel, J. Kujawa, B. Kilos, M. Ziółek, „ <i>Niobium rich SBA-15 materials – preparation, characterisation and catalytic activity</i> ”, <i>Microporous Mesoporous Mater.</i> , 110 (2008) 271-278.	24
4	F. Tielens, M. Trejda , M. Ziolk, S. Dzwigaj, „ <i>Nature of vanadium species in V substituted zeolites: A combined experimental and theoretical study</i> ”, <i>Catal. Today</i> 139 (2008) 221-226.	21
5	M. Ziolk, P. Decyk, I. Sobczak, M. Trejda , J. Florek, H. Golinska, W. Klimas, A. Wojtaszek, „ <i>Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids – gas and liquid phase oxidation</i> ”, <i>Appl. Catal. A: General</i> , 391 (2011) 194-204.	18
6	P. Decyk, M. Trejda , M. Ziółek, „ <i>Iron containing micro- and mesoporous solids – preparation, characterisation and surface properties</i> ”, <i>C. R. Chemie</i> , 8 (2005) 635-654.	18
7	M. Trejda , J. Kujawa, M. Ziółek, „ <i>Iron modified MCM-41 materials characterised by methanol oxidation and sulphurisation reactions</i> ”, <i>Catal. Lett.</i> , 108 (2006) 141-146.	16
8	I. Sobczak, N. Kieronczyk, M. Trejda , M. Ziolk, „ <i>Gold, vanadium and niobium containing MCM-41 materials – Catalytic properties in methanol oxidation</i> ”, <i>Catal. Today</i> 139 (2008) 188-195.	14
9 H5	M. Trejda , M. Ziolk, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, „ <i>Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: Influence of V content on the catalytic properties</i> ”, <i>J. Catal.</i> , 281 (2011) 169-176.	11
10 H4	M. Trejda , K. Stawicka, M. Ziolk, „ <i>New catalysts for biodiesel additives production</i> ”, <i>Appl. Catal. B: Environmental</i> , 103 (2011) 404-412.	11

* bez autocytoowań habilitanta

Recenzowanie publikacji naukowych (18 recenzji)

1. Journal of Catalysis (IF₂₀₁₃ = 5,787) – 3 recenzje
2. Microporous Mesoporous Materials (IF₂₀₁₃ = 3,365) – 7 recenzji
3. Applied Catalysis B: Environmental (IF₂₀₁₃ = 5,825) – 1 recenzja
4. Journal of Materials Chemistry A (IF₂₀₁₂ = 6,101) – 1 recenzja
5. Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals (IF₂₀₁₃ = 3,187) – 1 recenzja
6. Energy&Fuels (IF₂₀₁₃ = 2,853) – 1 recenzja
7. RSC Advances (IF₂₀₁₃ = 2,562) – 1 recenzja
8. Industrial&Engineering Chemistry Research (IF₂₀₁₃ = 2,206) – 1 recenzja
9. Journal of the American Oil Chemists (IF₂₀₁₂ = 1.592) – 1 recenzja
10. Catalysis Letters (IF₂₀₁₂ = 2,244) – 1 recenzja

b) 30 publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się poza bazą Journal Citation Reports (JCR) włączając materiały konferencyjne, w tym:

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora - 8 publikacji
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - 22 publikacji

c) 3 prace naukowe - współautorstwo 2 książek i rozdziału w książce w języku angielskim

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - 3 prace

d) 3 prace naukowe - współautorstwo rozdziału w monografii w języku polskim

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - 3 prace

Szczegółowy spis prac naukowych zawarto w Załączniku Nr 4 "Wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych"

6.2. Prezentacja referatów i komunikatów naukowych na konferencjach międzynarodowych i krajowych

Mój dorobek naukowy obejmuje współautorstwo **81** komunikatów zaprezentowanych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (**42** referatów i **39** komunikatów plakatowych), w tym:

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora - **19** komunikatów
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - **62** komunikaty

➤ **Wykaz samodzielnie wygłoszonych referatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych**

- 1 M. Trejda, P. Decyk, K. Głaszczka, I. Nowak, M. Ziółek, „*Fizykochemiczne właściwości krzemionkowych katalizatorów zawierających Fe*”, **IX Forum Zeolitowe; Wysowa Zdrój**, 23-26 września 2002
- 2 M. Trejda, M. Daturi, I. Nowak, M. Ziółek, „*Mezoporowate sita molekularne zawierające żelazo – identyfikacja centrów aktywnych przy użyciu spektroskopii w podczerwieni*”, **X Forum Zeolitowe; Tuczno**, 21-26 września 2003
- 3 M. Trejda, M. Ziółek, D. Maennel, W. Reschetilowski, „*Catalytic activity of mesoporous ordered materials of MCM-41 type modified with ferroceneacetic acid*”, **XI Forum Zeolitowe, Wysowa Zdrój**, 29 sierpień – 3 wrzesień 2004
- 4 M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziółek, „*Katalityczna aktywność form żelaza w materiałach mezoporowatych i krzemionce*”, **XII Forum Zeolitowe, Ciężen**, 19-23 czerwca 2005

- 5 M. Trejda, Jolanta Kujawa, Maria Ziólek, Julita Mrowiec-Białoń, Andrzej B. Jarzębski, „*Catalytic activity of niobium containing mesoporous materials of MCF type in liquid and gas phase oxidation processes*”,
XIII Forum Zeolitowe, Polańczyk, 10-15 września 2006
- 6 M. Trejda, M. Ziolk, P. Decyk, D. Duczmal, „*The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres*”,
COST D36 2nd Workshop, Dublin, Irlandia, 5 września 2008
- 7 A. Wojtaszek, M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziolk, „*Impact of chromium species on acid/base properties in sulphurisation process*”,
COST D36 Working Group Meeting, Delft, Holandia, 14-15 listopada 2008
- 8 A. Wojtaszek, A. Floch, M. Trejda, M. Ziolk, „*Zeolites of Y type containing Nb, V and Ta*”,
COST D36 Working Group Meeting, Paryż, Francja, 29-30 maja 2009
- 9 M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolk, „*An efficient catalytic route of biodiesel additives production*”,
10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kraków 29 sierpień – 2 wrzesień 2010
- 10 M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziólek, „*Nowe katalizatory estryfikacji glicerolu kwasem octowym*”,
XLIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 16-18 marca 2011
- 11 M. Trejda, K. Stawicka, A. Dubińska, M. Ziolk, „*The role of niobium in the enhancement of catalyst activity*”,
7th International Symposium on Group Five Elements, Riccione, Włochy, 9-11 maja 2011
- 12 M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolk, „*Insight into the role of niobium in the preparation of SBA-15 mesoporous acidic catalysts*”,
International Conference on Functional Materials, COST Action D36 Final Workshop, Fuengirola, Hiszpania, 17-20 maja 2011
- 13 K. Stawicka, M. Trejda, M. Bartoszevska, A. Dubińska, M. Ziólek „*Form glycerol to biodiesel additives – In search of new efficient catalysts*”,
7th International Conference on Environmental Catalysis, Lyon, Francja, 2-6 września 2012
- 14 M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolk, „*Triacetin formation using different mesoporous solids containing sulphonic species*”,
Summer School - Catalysis of biomass, Liblice Castle, Czechy, 8-11 czerwca 2014

➤ Wykaz referatów wygłoszonych na zaproszenie

- 1 M. Trejda, „*Characterisation of iron catalytic active species in mesoporous materials and silica*” – invited lecture,
Technische Universität Dresden, Niemcy, 22 marca 2004
- 2 M. Trejda, „*De pervestigationibus corpusculorum*”,
Mikrosymposium Naukowego Koła Chemików, Jeziory, marzec 2006
- 3 M. Trejda, „*Why to use oxidation and sulphurisation of methanol as complementary test reactions?*” – invited lecture,
ISMRA Universite, Caen, Francja, październik 2006
- 4 M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziółek „*Sposób zagospodarowania glicerolu – nowe heterogeniczne katalizatory estryfikacji glicerolu*”,
55 Zjazd PTChem I SITPCHEM, Białystok, 16-20 września 2012 - wykład sekcyjny

Szczegółowy spis komunikatów zawarto w Załączniku Nr 5 "Wykaz komunikatów naukowych"

6.3. Udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych

- 2004-2005 Grant promotorski, KBN nr 3 T09A 096 26
„*Charakterystyka katalitycznie aktywnych form żelaza w materiałach mezoporowatych i krzemionce*”
- 2004-2008 **Wykonawca zadania 3c** projektu zamawianego nr PBZ-KBN-116/T09/2004 pt.
„*Mezoporowate materiały modyfikowane metalami jako katalizatory służące ochronie środowiska*”
- 2006-2011 **Wykonawca** w międzynarodowym programie badawczym COST Action D36 pt.
„*Understanding the chemical reactivity of alcohols over catalytic materials: from probe molecules to partial applications*”
- 2007-2011 **Wykonawca** projektu badawczego specjalnego nr 118/COS/2007/03 pt. „*Synteza i charakterystyka nanostrukturalnych katalizatorów zawierających V, Nb, Cr i dotowanych metalami oraz ich zastosowanie w utlenianiu alkoholi*”
- 2009-2012 **Główny wykonawca** projektu badawczego nr N N204 032536 pt. „*Zastosowanie katalizatorów złotych w ochronie środowiska*”
- 2012-2015 **Główny wykonawca** projektu badawczego nr 2011/01/B/ST5/00847 pt. „*Nowe katalizatory zawierające Zr, Nb, Mo, Au, Pt osadzone na porowatych nośnikach dla niskoenergetycznych procesów wytwarzania wysokogatunkowych chemikaliów*”
- 2012-2015 **Wykonawca** projektu badawczego nr 2011/03/N/ST5/04772 pt. „*Nowe katalizatory kwasowe aktywne w estryfikacji glicerolu*”

6.4. Nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych

- 2003 Nagroda Zespołowa (II stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2003 r.
- 2005 Stypendium Funduszu im. Rodziny Kulczyków za szczególne osiągnięcia w pracy naukowej, Poznań, styczeń 2005 r.
- 2005 Nagroda indywidualna JM Rektora UAM za wyróżniającą się rozprawę doktorską oraz przedterminowe ukończenie studiów doktoranckich, Poznań, sierpień 2005 r.
- 2006 Nagroda Dziekana Wydziału Chemii UAM w Poznaniu za najlepszą pracę doktorską w roku akademickim 2005/2006, Poznań, wrzesień 2006 r.
- 2007 Stypendium Naukowe Miasta Poznania dla Młodych Badaczy z Poznańskiego Środowiska Naukowego, Poznań, październik 2007 r.
- 2010 Nagroda Zespołowa (II stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2010 r.
- 2011 Nagroda Zespołowa (II stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2011 r.
- 2012 Nagroda Zespołowa (III stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2012 r.
- 2013 Nagroda Zespołowa (III stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2013 r.
- 2014 Nagroda Zespołowa (III stopnia) JM Rektora UAM za osiągnięcia w badaniach naukowych, Poznań 2014 r.

7. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

W ramach dalszych prac zamierzam kontynuować część tematyki badawczej związanej z katalizatorami posiadającymi właściwości kwasowe. Między innymi w tym celu została nawiązana współpraca z profesorem Jamesem E. Whittenem (Department of Chemistry, UMass Lowell, USA), w ramach której obecnie jest już realizowana praca magisterska, której jestem opiekunem. Dzięki współpracy zostaną przeprowadzone między innymi badania fizykochemicznych właściwości katalizatorów przy zastosowaniu transmisyjnej spektroskopii elektronowej (TEM) i spektroskopii fotoelektronów (XPS, UPS). Swoje prace zamierzam szczególnie ukierunkować na opracowanie stałych kontaktów dla procesów tworzenia biopaliwa tzw. drugiej generacji. Takie paliwa nie wymagają udziału surowców odnawialnych mogących stanowić pożywienie, w szczególności dla człowieka, a zatem także z etycznego punktu widzenia są obecnie preferowane.

Przez najbliższe cztery lata będę uczestniczył w programie EUROASIACAT (Erasmus Mundus - <https://sites.google.com/site/emeurasiacat/home>) obejmującym badania naukowe w zakresie prac

magisterskich, doktorskich i staży podoktorskich. W części planów dotyczących Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (jednego z pięciu uniwersytetów w Europie biorących udział w programie) planowana jest tematyka związana z inżynierią chemiczną i chemią materiałową. W szczególności przewidziany program dotyczyć będzie procesów utleniania w fazie ciekłej i gazowej, a także syntezy i charakterystyki zeolitów, materiałów mezoporowatych oraz metalicznych i bimetalicznych katalizatorów.

Maciej Trejda