

## Streszczenie pracy doktorskiej w języku polskim

W obliczu wyzwań i celów jakie stawia koncepcja *zielonej chemii*, w ostatnich latach coraz silniej podkreśla się potrzebę poszukiwania nowych, wydajnych metod oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń związkami organicznymi oraz produkcji wysokowartościowych chemikaliów w oparciu o łatwo dostępne, niedrogie, przyjazne środowisku utleniacze (takie jak tlen czy nadtlenek wodoru). Jednym z działań podejmowanych w tym zakresie jest opracowywanie nowych heterogenicznych katalizatorów aktywnych w tzw. *zaawansowanych procesach utleniania*, wśród których wyróżnić można między innymi procesy typu Fentona (bazujące na wykorzystaniu  $H_2O_2$  jako utleniacza) oraz procesy fotokatalityczne. Na szczególną uwagę zasługują procesy hybrydowe, łączące działanie światła i nadtlenu wodoru, nierzadko prowadzące do uzyskania efektu synergistycznego oddziaływania obu tych czynników. Równie istotne znaczenie mają poszukiwania układów katalizujących procesy selektywnego utleniania związków organicznych (np. cukrów – otrzymywanych w dużych ilościach z przeróbki biomasy – lub alkoholi) których efektem jest otrzymanie wysokowartościowych chemikaliów, kluczowych z perspektywy przemysłu chemicznego.

Niniejsza rozprawa doktorska wpisuje się w ogólnoswiatowy nurt badań polegający na opracowywaniu nowych katalizatorów adresowanych do procesów utleniania związków organicznych, a także ich dokładnej charakterystyki z intencją precyzyjnego określenia wpływu poszczególnych składników katalizatora na całkowity efekt katalityczny.

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza i charakterystyka nowych katalizatorów heterogenicznych zawierających złoto (osadzone na zeolitach oraz prostych i mieszanych tlenkach Fe i/lub Nb) oraz żelazo (wprowadzone na powierzchnię mezoporowatej krzemionki SBA-15), a także określenie czynników kształtujących aktywność i/lub selektywność tych katalizatorów w procesach utleniania wybranych związków organicznych (utlenianie glukozy tlenem lub nadtlenukiem wodoru, utlenianie metanolu tlenem, degradacja cyprofloksacyny z użyciem nadtlenu wodoru i/lub światła). Ponadto badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej były ukierunkowane na wyjaśnienie roli wybranych modyfikatorów katalizatorów złotych (Nb, Ce, B, i P) w dostosowywaniu ich właściwości strukturalnych, teksturalnych, kwasowo-zasadowych, elektronowych oraz katalitycznych do określonych reakcji.

Rozprawa doktorska obejmuje cykl pięciu artykułów naukowych ([P1]–[P5]) oraz komentarz do tych prac. W publikacjach szczegółowo opisano preparatykę i charakterystykę zaprojektowanych katalizatorów heterogenicznych oraz wyniki testów aktywności katalitycznej przeprowadzonych z ich udziałem w wybranych procesach utleniania.

Publikacja [P1] dotyczy określenia wpływu metodologii syntezy katalizatorów złotych na podstawie zeolitu Beta na właściwości otrzymanych kompozytów. Ustalono, że dobór metody preparatyki w znaczącym stopniu determinował średnie rozmiary nanocząstek złota, właściwości teksturalne oraz kwasowo-zasadowe badanych materiałów. Na podstawie przeprowadzonych badań, wytypowano osadzanie na drodze graftingu z użyciem organosilanu jako najbardziej korzystną metodę wprowadzania złota na powierzchnię zeolitów, z uwagi na jej wysoką efektywność i możliwość uzyskania

nanocząstek tego metalu szlachetnego o stosunkowo niewielkich rozmiarach i wąskim rozkładzie wielkości.

W pracy [P2] opisano badania nad aktywnością opracowanych katalizatorów złotych na osnowie zeolitu Beta w procesie utleniania glukozy tlenem cząsteczkowym. Ustalono, że aktywność (wyrażona jako stopień konwersji glukozy) zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do średniego rozmiaru nanocząstek złota osadzonych na zeolicie Beta, z kolei największą aktywność w przeliczeniu na pojedyncze centrum aktywne (tj. TOF) uzyskuje się dla katalizatora zawierającego cząstki złota o średnich rozmiarach ok. 24 nm. Ponadto określono wpływ modyfikatorów (Nb i Ce) na właściwości teksturalne i kwasowo-zasadowe katalizatorów złotych oraz ich aktywność, selektywność i stabilność w badanej reakcji.

Badania opisane w publikacji [P3] stanowiły naturalną kontynuację tematyki podjętej w dwóch wyżej wymienionych pracach. Do grupy stosowanych nośników dla złota włączono hierarchiczny (mikro-/mezoporowaty) zeolit MCM-36, a testy katalityczne utleniania glukozy poszerzono o reakcje prowadzone z wykorzystaniem nadtlenu wodoru w roli utleniacza. Wykazano, że katalizatory złotowe na osnowie zeolitu MCM-36 wykazywały większą aktywność w procesie utleniania glukozy (niezależnie od rodzaju użytego utleniacza) niż te na osnowie zeolitu Beta, co powiązano z większą objętością porów, wyższą mocą centrów kwasowych Brønsteda i wyższym cząstkowym ładunkiem ujemnym nagromadzonym na nanocząstkach złota.

Artykuł [P4] opisuje syntezę i charakterystykę kompozytów nieorganiczno-organicznych na bazie mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 i metaloorganicznego kompleksu – ferrocenu – a także badania nad aktywnością tych materiałów w procesie degradacji cyprofloksacyny (antybiotyku) w fazie ciekłej w obecności nadtlenu wodoru (proces typu Fentona), w obecności światła widzialnego (proces fotokatalityczny) oraz przy współdziałaniu obu tych czynników (proces typu foto-Fentona). Określono, że kluczowym czynnikiem dla zapewnienia wysokiej aktywności i stabilności katalizatorów ferrocenowych na osnowie sit molekularnych w procesie typu foto-Fentona jest dobór odpowiedniej metody zakotwiczenia ferrocenu na powierzchni nośnika.

Badania stanowiące podstawę publikacji [P5] koncentrowały się wokół określenia roli jonów ortofosforanowych(V) w kształtowaniu właściwości katalizatorów złotych na osnowie prostych i mieszanych tlenków Fe i/lub Nb oraz ich aktywności katalitycznej w reakcji utleniania metanolu w fazie gazowej. W oparciu o wyniki analiz z użyciem szeregu komplementarnych technik badawczych, ustalono, że wprowadzenie jonów ortofosforanowych(V) do mieszanego tlenku żelazowo-niobowego doprowadziło do zwiększenia liczby centrów kwasowych Brønsteda, zintensyfikowania mobilności elektronów oraz przyczyniło się do optymalnego rozmieszczenia nanocząstek Au na powierzchni katalizatora, co w konsekwencji skutkowało uzyskaniem najwyższej aktywności w procesie utleniania metanolu spośród wszystkich materiałów badanych w tej reakcji.