

Streszczenie w języku polskim

Na rozprawę doktorską składają się cztery publikacje opisujące właściwości fizyko-chemiczne katalizatorów złotowo-srebrowych na nośnikach zawierających cynk oraz ich aktywność katalityczną w wybranych procesach utleniania, ważnych ze względu na produkcję wartościowych chemikaliów.

Celem badań było opracowanie nowych stałych katalizatorów heterogenicznych, zawierających bimetaliczną fazę aktywną AuAg osadzoną na nośnikach zawierających cynk, aktywnych i selektywnych w procesach utleniania tlenem cząsteczkowym. Hipoteza badawcza zakładała, że z jednej strony dodatek srebra do złotych katalizatorów przyczyni się do łatwiejszej migracji elektronów, istotnej w procesach utleniania, a z drugiej strony obecność cynku w nośniku będzie modyfikowała właściwości fazy aktywnej przez oddziaływanie metal – nośnik. Dlatego jednym z ważniejszych zadań było określenie wpływu dodatku srebra na właściwości złota (właściwości elektronowe, rozmiar krystalitów) i aktywność katalityczną otrzymanych układów. Badano również wpływ cynku na właściwości, aktywność oraz selektywność katalizatorów złotowo-srebrowych.

Każda z prac ujętych w cyklu składającym się na rozprawę doktorską rozpatruje inną grupę materiałów. Grupy te różniły się rodzajem nośników fazy aktywnej, a ich wspólne cechy były następujące: (i) istnienie bimetalicznej złotowo-srebrowej fazy aktywnej, (ii) obecność cynku w nośniku (ZnO), który pełnił też rolę promotora (Zn/SBA-15, Zn/MCM-36) i (iii) zastosowanie katalizatorów złotowo-srebrowych na nośnikach zawierających cynk w wybranych procesach utleniania z udziałem tlenu jako utleniacza. We wszystkich pracach opisano sposoby otrzymywania badanych katalizatorów oraz metody ich charakterystyki. Główną część publikacji stanowi wnikliwa charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych materiałów i jej powiązanie z aktywnością i selektywnością w różnych reakcjach, do których należą: utlenianie glicerolu lub n-oktanolu w fazie ciekłej oraz utlenianie metanolu lub propenu w fazie gazowej.

Opracowanie nowych układów zawierających złoto i srebro wpisuje się w ogólnoświatowy nurt badań mających na celu otrzymanie nowych katalizatorów dla procesów utleniania. Obowiązujące reguły tzw. Zielonej Chemii kładą nacisk na wyeliminowanie negatywnych czynników charakterystycznych dla stosowanych dotąd metod utleniania. Nie ma wątpliwości, że poszukiwanymi katalizatorami dla procesów przemysłowych są aktywne, selektywne i przyjazne środowiskowo katalizatory

heterogeniczne, a pożądanym utleniaczem jest tlen. Cel niniejszej pracy doktorskiej wpisuje się w ten nurt światowych badań.

Nowością przeprowadzonych badań jest zastosowanie mezoporowatej krzemionki SBA-15 i zeolitu MCM-36 modyfikowanych cynkiem jako nośników dla bimetalicznej fazy aktywnej AuAg, w celu generowania oddziaływań metal-nośnik, co wpływa na właściwości katalityczne otrzymanych układów. Wymienione powyżej katalizatory złotowo-srebrowe na nośnikach Zn/SBA-15, Zn/MCM-36, jak również AuAg-ZnO, zostały po raz pierwszy zastosowane jako katalizatory dla procesów utleniania alkoholi (metanolu, glicerolu, n-oktanolu) i propenu.

W pracy [I] jako nośnik dla złota oraz bimetalicznej fazy aktywnej złotowo-miedziowej i złotowo-srebrowej użyto handlowego ZnO. Aktywność katalityczną otrzymanych materiałów zbadano w reakcji utleniania glicerolu w fazie ciekłej. Stwierdzono, że dodatek miedzi lub srebra do złota zmienia właściwości elektronowe złota na powierzchni ZnO w wyniku transferu elektronów pomiędzy metalami. Najwyższą aktywność w tym procesie wykazał AuCu-ZnO. Dowiedziono, że centra metaliczne $(Au^0)^{\eta-}$ (złoto metaliczne ładunkiem ujemnym) obecne na powierzchni katalizatora złotowo-miedziowego są aktywne w procesie utleniania glicerolu. Wzrost ładunku ujemnego na złocie $(Au^0)^{\gamma-}$ ($\gamma > \eta$), zaobserwowany dla AuAg-ZnO, prowadzi do spadku aktywności katalizatora.

Z kolei w publikacji [II] rolę nośnika dla złota i srebra pełniła mezoporowata krzemionka SBA-15, także modyfikowana cynkiem (Zn/SBA-15 - cynk w roli promotora) oraz zsyntezowany tlenek cynku. Przeznaczeniem katalizatorów było ich zastosowanie w utlenianiu propenu oraz metanolu w fazie gazowej. Wykazano, że obróbka termiczna katalizatorów bimetalicznych w atmosferze gazu obojętnego prowadzi do wytworzenia stopu Au-Ag. W wyniku redukcji wodorem następuje wzbogacenie stopu w srebro. Obecność cynku w nośniku (Zn/SBA-15, ZnO) sprzyja temu procesowi. Ponadto stwierdzono, że dodatek cynku do SBA-15 powoduje zmniejszenie rozmiaru krystalitów metali w katalizatorach bimetalicznych, w porównaniu z katalizatorem bez cynku (AuAg-Zn/SBA-15 vs AuAg-SBA-15). Najbardziej aktywnymi materiałami w reakcji utleniania propenu były katalizatory srebrowe. Złoto prezentowało niską aktywność, jednak dodatek srebra do złota przyczyniał się do wzrostu zarówno aktywności jak i selektywności utleniania propenu do akroleiny. Wykazano, że złoto metaliczne ze zgromadzonym ładunkiem ujemnym, $(Au^0)^{\delta-}$, odpowiada za aktywność katalizatora w reakcji utleniania metanolu. W niższych temperaturach reakcji (373 - 423 K) katalizatory bimetaliczne prezentowały wyższą aktywność niż ich odpowiedniki monometaliczne - złotowe, co związane było ze wzrostem stężenia cząstek

złota z ładunkiem ujemnym w katalizatorach bimetalicznych. Obecność cynku w badanych materiałach złotych i złotowo-srebrowych skutkowała zwiększoną selektywnością reakcji utleniania metanolu do mrówczanu metylu.

Praca [III] dotyczyła zeolitów Zn/MCM-36 (cynk w roli promotora) i MCM-36 (materiał porównawczy) modyfikowanych złotem i/lub srebrem. Aktywność katalizatorów testowano w utlenianiu metanolu w fazie gazowej. Podobnie jak to wykazano w pracy [II] dla materiałów bimetalicznych osadzonych na SBA-15 i Zn/SBA-15, i w tym przypadku aktywacja termiczna w atmosferze gazu obojętnego i redukcja wodorem zeolitów MCM-36 modyfikowanych złotem i srebrem prowadziła do wytworzenia stopu Au-Ag. Cynk ułatwiał tworzenie stopu z większą zawartością srebra pod wpływem działania wodoru. Udowodniono także, że cynk zlokalizowany na powierzchni zeolitu odgrywa rolę promotora elektronowego i strukturalnego, dzięki czemu wpływa na wzrost aktywności katalizatorów w utlenianiu metanolu. Zaobserwowano również wpływ cynku na wzrost selektywności reakcji w kierunku otrzymywania formaldehydu. Oznacza to, że natura nośnika (zeolit warstwowy MCM-36 zastosowany w pracy [III] vs mezoporowata krzemionka SBA-15 w pracy [II]) ma znaczenie w kierowaniu selektywnością utleniania metanolu.

W pracy [IV] układy Au-ZnO i AuAg-ZnO zastosowano w reakcji utleniania n-oktanolu w fazie ciekłej. Dla porównania w badaniach użyto również katalizatory złote i złotowo-srebrowe osadzone na innych tlenkach metali: MgO i Nb₂O₅. Rozpatrywano wpływ natury nośnika i jego właściwości kwasowo-zasadowych (MgO- tlenek zasadowy, ZnO- tlenek amfoteryczny, Nb₂O₅- tlenek kwasowy) na aktywność katalityczną badanych materiałów. Wykazano, że aktywność wzrasta ze wzrostem zasadowych właściwości nośnika (Nb₂O₅<ZnO<MgO). Stwierdzono ponadto, że aktywność katalizatorów jest zdeterminowana mobilnością elektronów pomiędzy złotem a nośnikiem, wynikającą z różnicy w elektrojemności tlenku metalu i złota, która jest największa w katalizatorach bazujących na MgO. Dodatek srebra modyfikował właściwości kwasowo-zasadowe badanych katalizatorów, wpływając na selektywność reakcji.

Podsumowując, stwierdzono, iż dodanie srebra do układów złotych modyfikuje właściwości elektronowe złota, co dalej przekłada się na aktywność i selektywność katalizatorów bimetalicznych w procesach utleniania alkoholi i olefin tlenem cząsteczkowym. Wprowadzenie cynku jako modyfikatora nośników krzemionkowych (SBA-15) i zeolitowych (MCM-36) pozwoliło na otrzymanie nowej grupy katalizatorów, AuAg-Zn/SBA-15 oraz AuAg-Zn/MCM-36, w których cynk odgrywał rolę promotora strukturalnego i/lub elektronowego wzmacniając aktywność złotej fazy aktywnej, a właściwości kwasowo-

zasadowe nośnika uwarunkowane składem chemicznym i morfologią (mezoporowata krzemionka vs zeolit) kontrolowały selektywność utleniania metanolu. Istotną wartością dodaną prac wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej jest głęboka analiza przejść elektronowych pomiędzy składnikami katalizatorów i powiązanie migracji elektronów z aktywnością i selektywnością badanych układów w reakcji utleniania, a w szczególności udokumentowanie roli gromadzenia elektronów na powierzchni nanocząstek metalicznego złota w procesach katalitycznego utleniania alkoholi.