

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Anna Maria Błońska-Tabero

**Równowagi fazowe w stanie stałym w układach
 $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ (M = Cd, Cu, Pb)
oraz charakterystyka faz tworzących się z udziałem ich składników**

AUTOREFERAT
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Szczecin 2015

1. Imię i nazwisko: **Anna Maria Błońska-Tabero**

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

- doktor nauk chemicznych w zakresie chemii

stopień nadany uchwałą Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu w dniu 24.10.2003 roku

tytuł rozprawy doktorskiej: *Reakcje ortowanadanu(V) żelaza(III) z wanadanami(V) metali dwuwartościowych (Co, Mg, Ni, Zn)*

promotor pracy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Maria Jolanta Kurzawa

- magister inżynier

tytuł uzyskany na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w dniu 6.07.1993 roku

tytuł pracy magisterskiej: *Wolnorodnikowa addycja N-acetyloamin cyklicznych do eteru fenylowinylowego*

promotor pracy magisterskiej: dr inż. Irena Bogdańska

- dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

dyplom uzyskany w Studium Doskonalenia Pedagogicznego Politechniki Szczecińskiej w dniu 8.07.1992 roku

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- od 1.03.2004 do chwili obecnej – **adiunkt** – Zakład Chemii Nieorganicznej
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
(od 1.01.2009 następcy prawnego Politechniki Szczecińskiej)
- od 1.10.1993 do 28.02.2004 – **asystent** – w tym samym zespole,
przy czym ze względu na zmiany struktury organizacyjnej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, była to początkowo Katedra Chemii Nieorganicznej, a następnie Zakład Chemii Nieorganicznej w Instytucie Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska
- przerwa w aktywności zawodowej od 10.06.1998 do 30.09.1999 związana z urlopem macierzyńskim i wychowawczym

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

*Osiągnięcie naukowe stanowi **cykl 17 publikacji** pod wspólnym tytułem:*

„Równowagi fazowe w stanie stałym w układach MO–V₂O₅–Fe₂O₃ (M = Cd, Cu, Pb) oraz charakterystyka faz tworzących się z udziałem ich składników”

b) wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Cykl jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zawiera 14 artykułów, które wybrano spośród 55. artykułów autorstwa lub współautorstwa habilitantki. Wybrane artykuły opublikowano w latach 2008–2015. Ich łączny współczynnik oddziaływania (Impact Factor) wynosi 26,873, a sumaryczna liczba punktów z listy czasopism MNiSzW z 2014 roku wynosi 390. Sześć spośród tych artykułów to prace jednoautorskie. W przypadku pozostałych ośmiu artykułów, oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie poszczególnych prac, przedstawiono w załączniku 4, natomiast oświadczenia habilitantki, określające jej indywidualny wkład, przedstawiono w załączniku 3 do tego wniosku. Ze względu na to, że w wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowe fazy o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych, fazy te oraz sposób ich otrzymywania zgłoszono do ochrony patentowej w kraju. Udzielone trzy patenty włączono w cykl 17. jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe. Wyniki badań, dotyczące przedmiotu rozprawy habilitacyjnej, przedstawiono ponadto w postaci 15. prezentacji podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych.

Zarówno przedmiot badań jak i ich wyniki, które przedstawione zostały w jednotematycznym cyklu publikacji, nie były przedmiotem rozprawy doktorskiej habilitantki.

Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe przedstawiono w tabeli.

Tabela. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe.

Artykuły w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (z IF)					
Symbol	Dane bibliometryczne artykułu	IF*	IF pięcioletni (2013 rok)	Punktacja MNiSzW (2014 rok)	Udział własny [%]
H1	A. Blonska-Tabero , "New phase in the system $FeVO_4-Cd_4V_2O_9$ ", 2008, J. Therm. Anal. Calorim., 93, 707–710	1,630	1,908	25	100
H2	M. Bosacka, A. Blonska-Tabero , "Reinvestigation of system $CdO-V_2O_5$ in the solid state", 2008, J. Therm. Anal. Calorim., 93, 811–815	1,630	1,908	25	50
H3	A. Blonska-Tabero , "Subsolidus area of the system $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ", 2009, Cent. Eur. J. Chem., 7(2), 252–258	1,065	1,260	25	100
H4	A. Blonska-Tabero , "A new iron lead vanadate $Pb_2FeV_3O_{11}$: Synthesis and some properties", 2009, Mater. Res. Bull., 44, 1621–1625	1,879	2,108	30	100
H5	A. Blonska-Tabero , " $Pb_2Fe_2V_4O_{15}$ – A new phase forming in the system $FeVO_4-Pb_2V_2O_7$ ", 2010, J. Alloys Compd., 508, 42–46	2,138	2,407	35	100
H6	N.Guskos, J.Typek, G.Zolnierkiewicz, R.Szymczak, P.Berczynski, K.Wardal, A. Blonska-Tabero , "Magnetic properties of a new iron lead vanadate $Pb_2FeV_3O_{11}$ ", 2011, J. Alloys Compd., 509, 8153–8157	2,289	2,407	35	10
H7	K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, A. Błońska-Tabero , E. Filipek, J. Nizioł, P. Dulian, "Mechanochemical synthesis of double vanadate in $Cu-Fe-V-O$ system and its physicochemical and catalytic properties", 2011, Catal. Today, 176, 314–317	3,407	3,420	35	20
H8	A. Blonska-Tabero , "The synthesis and some properties of new compound $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ ", 2012, J. Therm. Anal. Calorim., 110, 1161–1166	1,982	1,908	25	100

H9	A. Blonska-Tabero , „Phases in the subsolidus area of the system $CuO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ”, 2012, J. Therm. Anal. Calorim., 109, 685–691	1,982	1,908	25	100
H10	N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, A. Blonska-Tabero , „Study of magnetic inhomogeneity in $\beta-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ ”, 2012, Mater. Sci.-Poland, 30, 1–9	0,258	0,435	15	15
H11	A. Blonska-Tabero , M. Bosacka, „Comparative studies in subsolidus areas of ternary oxide systems $PbO-V_2O_5-In_2O_3$ and $PbO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ”, 2013, J. Therm. Anal. Calorim., 113, 137–145	2,206	1,908	25	50
H12	A. Blonska-Tabero , E. Filipek, „New solid solution $Pb_{2-x}Sr_xFeV_3O_{11}$ – synthesis, homogeneity range and characterization”, 2014, J. Alloys Compd., 587, 148–152	2,726	2,407	35	70
H13	J. Typek, G. Zolnierkiewicz, M. Bobrowska, N. Guskos, A. Blonska-Tabero , „Magnetic properties of $Cu_{3.9}Fe_{3.4}V_6O_{24}$ with a lyonsite structure”, 2014, Solid State Sci., 34, 31–37	1,679	1,883	25	20
H14	J. Typek, G. Zolnierkiewicz, M. Bobrowska, N. Guskos, A. Blonska-Tabero , „Magnetic properties of a new vanadate $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ ”, 2015, J. Magn. Magn. Mater., 382, 71–77	2,002	1,892	30	20
SUMA		26,873	27,759	390	
Udzielone patenty					
H15	A. Błońska-Tabero , 2011, „Nowa oksysól w trójskładnikowym układzie tlenków metali i sposób wytwarzania nowej oksysoli w trójskładnikowym układzie tlenków metali”, Urząd Patentowy RP, patent numer 210261, zgłoszenie z roku 2007				100
H16	A. Błońska-Tabero , 2011, „Oksysól w trójskładnikowym układzie tlenków metali i sposób wytwarzania oksysoli w trójskładnikowym układzie tlenków metali”, Urząd Patentowy RP, patent				100

	numer 209578, zgłoszenie z roku 2008				
H17	A. Błońska-Tabero , 2014, „Oksysól w trójskładnikowym układzie tlenków metali oraz sposób wytwarzania oksysoli w trójskładnikowym układzie tlenków metali”, Urząd Patentowy RP, nr zgłoszenia z roku 2011 P. 395544 (opis patentowy jeszcze niedostępny)				100

* - podano wartość IF z roku opublikowania
(z wyjątkiem prac, które opublikowano w latach 2014–2015, dla których podano wartość IF z roku 2013)

c) omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

*Wszystkie szczegóły dotyczące sposobu prowadzenia badań oraz otrzymanych wyników (m.in. tabele, dane liczbowe, rysunki, odpowiednie wyjaśnienia) zawarte są w załączonych artykułach. Przedstawiona kompilacja stanowi ich zwarte omówienie. Kolejność omawiania otrzymanych wyników nie jest zgodna z kolejnością ich opublikowania. Publikacje, stanowiące osiągnięcie naukowe, oznaczono pogrubionymi symbolami, na przykład **[H1]**. Pozostałe cytowane publikacje numerowano (liczby arabskie) według kolejności ich występowania w tekście.*

Wprowadzenie

Wieloskładnikowe układy tlenków metali, szczególnie budowane przez tlenki metali przejściowych, stanowią obszar poszukiwań nowych faz o pożądanych właściwościach fizykochemicznych, między innymi katalitycznych, magnetycznych, elektrycznych czy optycznych. Badania prowadzące do otrzymania i scharakteryzowania faz tworzących się w takich układach, mają zatem istotne znaczenie dla projektowania nowych materiałów, znajdujących zastosowanie w procesach katalitycznych, a także w różnych dziedzinach współczesnej techniki. W poszukiwaniu nowych faz istotną rolę odgrywają badania podstawowe, prowadzone pod kątem równowag fazowych ustalających się w wieloskładnikowych układach tlenków metali. Wyniki takich badań umożliwiają nie tylko ustalenie składów nowych faz lub zakresów ich homogeniczności, ale także określenie zakresów stężeń składników badanych układów i zakresów temperatur, w których te nowe fazy współistnieją w tych układach w równowadze z innymi, wcześniej poznanymi, fazami. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych otrzymanych nowych faz pozwala na określenie zarówno możliwości, jak i ograniczeń ich zastosowania.

Do badań wytypowano trzy trójskładnikowe układy tlenków metali $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$, gdzie $M = Cd, Cu, Pb$. Wybór obiektu badań podyktowany był przede wszystkim tym, że reaktywność faz w wymienionych układach nie była wcześniej badana lub została zbadana jedynie fragmentarycznie, a jednocześnie informacje literaturowe wskazywały, że właśnie w tych układach mogą tworzyć się nieznanne dotąd fazy o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych. Okazuje się bowiem, że zarówno tlenki i ich mieszaniny, jak i fazy tworzące się w dwuskładnikowych układach bocznych układów $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$, gdzie $M = Cd, Cu, Pb$, wykazują aktywność katalityczną w wielu reakcjach, między innymi w reakcji selektywnej redukcji tlenków azotu za pomocą tlenku węgla(II) lub amoniaku [1–3], w reakcji rozkładu SO_3 , stanowiącej istotny etap w termochemicznym procesie otrzymywania wodoru [4, 5], w procesach degradacji organicznych zanieczyszczeń wody [6–8] czy też w procesie reformingu parowego metanolu [9, 10]. Na szczególną uwagę zasługują także reakcje selektywnego utleniania związków organicznych, na przykład metanolu do formaldehydu [11, 12] oraz reakcje utleniającego odwodornienia (ODH) lekkich alkanów do odpowiednich związków nienasyconych [13–15]. Związki tworzące się w układach dwuskładnikowych tlenków stanowiących boczne ograniczenia układów $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$, gdzie $M = Cd, Cu, Pb$ były i są nadal badane nie tylko pod kątem ich zastosowania jako aktywnych składników katalizatorów, ale także jako materiałów elektrodowych [16–19] oraz spełniających rolę matryc (gospodarzy) dla substancji wykazujących zjawisko fotoluminescencji [20, 21]. W układach tych tworzą się ponadto szkła wanadanowe o właściwościach półprzewodnikowych [22, 23]. W świetle przedstawionych informacji można oczekiwać, że fazy tworzące się z zaangażowaniem wszystkich składników układów $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$, gdzie $M = Cd, Cu, Pb$, również będą wykazywać podobne lub znacznie lepsze aplikacyjne właściwości fizykochemiczne.

Przewidywania te znalazły już w pewnym stopniu potwierdzenie w wynikach badań rodzaju faz tworzących się z udziałem wszystkich składników jednego z trzech wybranych do badań układów, tj. $CuO-V_2O_5-Fe_2O_3$ [24–28]. Należy podkreślić, że badania tego układu były prowadzone jedynie w jednym z jego przekrojów, tj. w układzie $FeVO_4-Cu_3V_2O_8$ i to w ograniczonym zakresie stężeń jego składników, tj. od 14,29 do 50,00 % mol $Cu_3V_2O_8$. Wiadomo, że w układzie tym tworzą się dwie fazy: jedna o strukturze pokrewnej do howardewansytu, tj. minerału $NaCuFe_2V_3O_{12}$ [24–27], druga o strukturze typu lionsytu, tj. minerału $\alpha-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ [24, 28]. Zarówno howardewansyt jak i lionsyt znaleziono w fumaroli wulkanu Izalco w Salwadorze [27, 28]. Informacje literaturowe świadczą o tym, że w sieci krystaliczne typu lionsytu i howardewansytu można wbudować różne pierwiastki, o różnym stopniu utlenienia i stosunku stechiometrycznym, a także sieci te mogą zawierać

różną ilość wakancji [24, 28, 29]. Elastyczność sieci krystalicznych typu lionsytu i howardewansytu powoduje, że fazy adoptujące takie typy struktur są interesujące z punktu widzenia możliwości zmiany ich składu, a zatem modyfikacji ich właściwości. Drugą istotną cechą sieci krystalicznych typu lionsytu i howardewansytu jest obecność w nich izolowanych tetraedrów VO_4 [27, 28]. Natura aktywnych katalitycznie centrów w wanadanach(V) różnych metali jest nadal jednym z aktualnie dyskutowanych problemów, ale z informacji literaturowych wynika, że właśnie izolowane tetraedry VO_4 , obecne w sieci krystalicznej ortowanadanów(V), stanowią centra aktywne w procesach utleniającego odwodornienia związków organicznych [14, 30, 31]. Można zatem oczekiwać, że również fazy o strukturze typu howardewansytu i lionsytu, tworzące się w układzie $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, będą wykazywać właściwości katalityczne, między innymi w reakcjach ODH. Właściwości takie stwierdzono już w przypadku innych związków o strukturze typu lionsytu, tj. o wzorze $\text{M}_{2,5}\text{VMoO}_8$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) [32, 33]. Wiadomo bowiem, że $\text{Mg}_{2,5}\text{VMoO}_8$ katalizuje reakcję utleniającego odwodornienia propanu do propenu [32], a związki $\text{M}_{2,5}\text{VMoO}_8$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) są aktywne w procesach fotokatalitycznego rozkładu wody [33]. Przedstawione informacje dotyczące faz tworzących się w układzie $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ okazały się na tyle interesujące, że w pełni uzasadniły podjęcie dalszych badań zarówno tego układu, jak i dwóch analogicznych, w których, zamiast tlenku miedzi(II), jednym ze składników był tlenek kadmu lub tlenek ołowiu(II). Przegląd literatury, dokonany przed rozpoczęciem badań, wykazał brak jakichkolwiek informacji na temat faz tworzących się w trójskładnikowych układach tlenków $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, gdzie $\text{M} = \text{Cd}, \text{Pb}$. Przy tym należy stwierdzić, że każdy układ wieloskładnikowy tlenków stanowi nowy, swoisty i odrębny obiekt badań. Zarówno liczba, jak i rodzaj faz, tworzących się z zaangażowaniem wszystkich jego składników, w każdym z tych układów mogą być inne. Przystąpienie do badań układów wieloskładnikowych wymaga często doświadczalnej weryfikacji danych literaturowych dotyczących znanych już faz tworzących się w tych układach lub ich układach bocznych. Badania równowag fazowych ustalających się w wieloskładnikowych układach tlenków mimo, że dostarczają wielu cennych informacji niezbędnych do kontynuowania prac o charakterze aplikacyjnym, w ostatnich latach prowadzone są w niewielu ośrodkach badawczych.

Cel naukowy wymienionych prac i zakres przeprowadzonych badań

Biorąc pod uwagę fakt, że w świetle przedstawionych informacji literaturowych, układy $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ($M = Cd, Cu, Pb$) stanowią obszar poszukiwań nowych faz o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych, zdecydowano o przeprowadzeniu badań, których nadrzędnym celem naukowym było:

- zbadanie równowag fazowych, ustalających się w stanie stałym w układach $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ($M = Cd, Cu, Pb$) i na tej podstawie stwierdzenie czy w układach tych tworzą się z udziałem trzech tlenków nieznane wcześniej fazy, a jeżeli tak – ustalenie ich składów lub zakresów homogeniczności oraz określenie zakresów stężeń składników badanego układu i zakresów temperatur, w których te nowe fazy współistnieją w równowadze z innymi fazami z danego układu,
- ustalenie podstawowych danych krystalograficznych i scharakteryzowanie niektórych właściwości fizykochemicznych wszystkich otrzymanych faz.

Realizacja wymienionych celów wymagała zastosowania kilku metod badawczych, tj.:

- proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD),
- wysokotemperaturowej proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej,
- różnicowej analizy termicznej połączonej z analizą termogravimetryczną (DTA–TGA),
- spektroskopii w podczerwieni (IR),
- elektronowej mikroskopii skaningowej połączonej z ilościową analizą rentgenowską (SEM/EDX).

Wykonano także pomiary gęstości próbek przy użyciu piknometru gazowego lub metodą ważenia hydrostatycznego w CCl_4 . Na podstawie wyników wskaźnikowania dyfraktogramów rentgenowskich otrzymanych nowych faz, przeprowadzonego przy pomocy programów DICVOL 91 i REFINEMENT, ustalono ich podstawowe parametry krystalograficzne.

W ramach współpracy naukowej z pracownikami innych ośrodków przeprowadzono:

- pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) w Instytucie Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie,
- pomiary magnetyzacji w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie oraz w Instytucie Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie,

- testy katalityczne oraz badania właściwości powierzchni katalizatorów na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

Badania równowag fazowych przeprowadzono w *macierzystej jednostce* konwencjonalną metodą prażenia próbek w kilku etapach, aż do osiągnięcia w nich stanu równowagi. Jako reagenty wyjściowe stosowano tlenki metali (lub ich prekursory) oraz osobno otrzymane odpowiednie wanadany(V) żelaza(III) i metali dwuwartościowych. Mieszanki reagentów o odpowiednich składach ujednorodniano poprzez ucieranie w mechanicznym moździerzu, a następnie umieszczano je w wyprażonych do stałej masy tyglach porcelanowych lub korundowych, ważono i ogrzewano w atmosferze powietrza w piecu oporowym, zaopatrzonym w elektroniczny regulator temperatury pozwalający na utrzymanie zadanej temperatury z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Ogrzewanie prowadzono w dwudziestogodzinnych etapach w temperaturach o kilkadziesiąt stopni niższych od temperatur topnienia próbek, przy czym temperatury topnienia wyznaczano odczytując temperatury początków pierwszych efektów endotermicznych, nie związanych z przemianami polimorficznymi lub rozkładem prekursorów, rejestrowanych na krzywych DTA badanych próbek. Po każdym etapie ogrzewania próbki chłodzono w piecu do temperatury pokojowej, następnie ważono, rozcierano i sprawdzano ich skład metodą XRD, a wybrane próbki badano dodatkowo metodą DTA–TGA. Gdy po kolejnych dwóch etapach ogrzewania skład próbek nie ulegał zmianie i był zgodny z regułą faz Gibbsa, rozszerzoną o prawo sąsiadujących regionów fazowych, kończono ich ogrzewanie, ponieważ stwierdzano, że stan równowagi w tych próbkach został osiągnięty. Na podstawie wielkości ubytków masy, rejestrowanych po każdym etapie ogrzewania próbek lub odczytanych z ich krzywych TG, stwierdzono, że reakcje pomiędzy tlenkami i wanadanami przebiegały bez znaczących, w aspekcie badanych równowag fazowych, zmian masy. Ubytki masy, rejestrowane podczas reakcji prowadzonych przy użyciu prekursorów tlenków, odpowiadały zmianom masy związanym z rozkładem tych prekursorów.

W celu ustalenia sposobu topnienia badanych faz, ich próbki stapiano poprzez ogrzewanie w czasie około dwóch godzin powyżej ich temperatury topnienia, a następnie gwałtownie chłodzono do temperatury otoczenia („zamrażano”). Tak otrzymane próbki badano metodą XRD w celu identyfikacji faz obecnych w próbkach po ich stopieniu.

Syntezę metodą wysokoenergetycznego mielenia w młynku kulowym (mechanochemiczną) przeprowadzono w *ramach współpracy naukowej* z pracownikami Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

Wyniki przeprowadzonych badań i wnioski

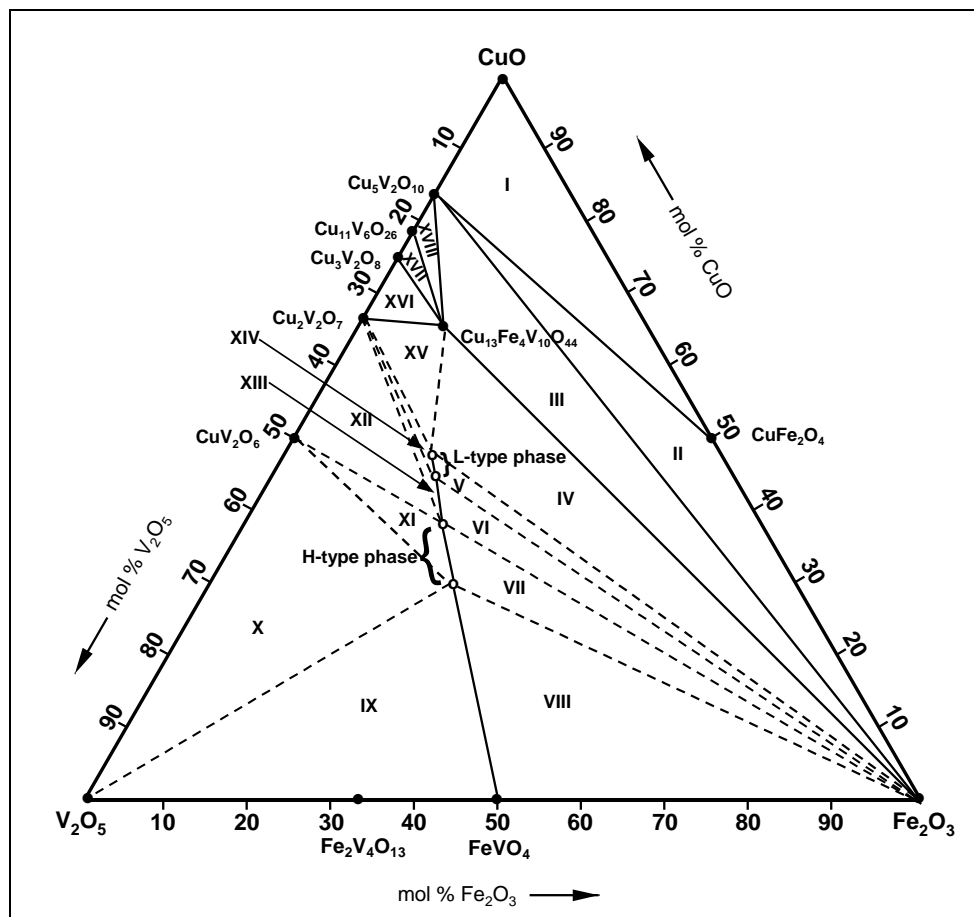
Układ $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Jak wspomniano we wprowadzeniu, w jednym z przekrojów układu $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$, tj. w układzie $\text{FeVO}_4-\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, tworzą się dwie fazy: jedna o strukturze pokrewnej do howardewansytu [24–27], druga o strukturze typu lionsytu, tj. minerału o wzorze $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [24, 28]. Synteza wanadanu o takim składzie, prowadzona w laboratorium konwencjonalną metodą prażenia [25, 26, 34] bądź metodą współstrącania [26], prowadzi do otrzymania innej jego odmiany, tj. $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, o strukturze pokrewnej do howardewansytu, czyli minerału o wzorze $\text{NaCuFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [27]. Fazę o strukturze typu lionsytu można otrzymać w laboratorium konwencjonalną metodą prażenia, lecz skład tak otrzymanej fazy jest inny niż skład minerału i posiada ona zakres homogeniczności, który można zapisać wzorem $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$ ($0,667 \leq x < 0,778$) [24]. Zdaniem autorów [24] faza o strukturze typu howardewansytu, tworząca się w układzie $\text{FeVO}_4-\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ również posiada zakres homogeniczności dla $x \geq -0,333$ i $x \leq -0,167$ w stosunku do wzoru $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$, a zatem nie uwzględniający istnienia fazy $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, której odpowiada wartość $x = 0$. Fazę $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ otrzymano jednak zarówno w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej [34], jak i w innych ośrodkach badawczych [25, 26]. Wiadomo, że faza ta jest półprzewodnikiem z energią aktywacji $\sim 0,20$ eV [25] oraz to, że była ona badana pod kątem zastosowania jako materiału elektrodowego [26].

Sprzeczne informacje [24–26, 34] dotyczące tworzenia faz w przekroju $\text{FeVO}_4-\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ spowodowały, że badania równowag fazowych w stanie stałym w układzie $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ poprowadzono równolegle w dwóch kierunkach, tj. przede wszystkim pod kątem poszukiwania nowych faz, ale także pod kątem weryfikacji zakresu homogeniczności faz o strukturze lionsytu i howardewansytu.

Zbadano 50 próbek o składach reprezentujących cały zakres stężeń składników układu $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [H8, H9] i stwierdzono między innymi, że oprócz faz o strukturze typu howardewansytu i lionsytu, w układzie tym tworzy się z udziałem trzech tlenków, nieznaną dotąd związek o wzorze $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ [H8, H17]. Wykazano ponadto, że zakres homogeniczności zarówno fazy o strukturze typu howardewansytu jak i lionsytu jest większy niż podano w pracy [24] i w stosunku do składu $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$ wynosi odpowiednio: ($0,551 < x < 0,778$) dla fazy o strukturze typu lionsytu oraz ($-0,5 < x < 0,041$) dla fazy o strukturze typu howardewansytu [H9].

Położenie zarówno nowego związku $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$, jak i faz o strukturze typu lionsytu (oznaczonej jako L-type phase) i howardewansytu (oznaczonej jako H-type phase) w polu trójkąta stężeń składników układu $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rysunku 1. Rysunek ten, opracowany w oparciu o wyniki badań wszystkich próbek w stanie równowagi [H8, H9], przedstawia rzut powierzchni solidus na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [H9].

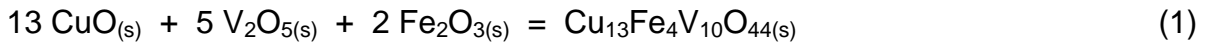


Rys. 1. Rzut powierzchni solidus na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [H9].

W trójskładnikowym układzie tlenków $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ wyodrębniono 18 układów cząstkowych, przy czym w czterech z nich, tj. w obszarach oznaczonych V, VII, XI i XIV, w stanie równowagi współistnieją dwie fazy stałe, natomiast pozostałe 14 układów cząstkowych to obszary trójfazowe [H9]. Nowy związek $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ współistnieje w równowadze z innymi fazami w sześciu układach cząstkowych, tj. z $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ i Fe_2O_3 do temperatury 785°C (obszar III), z Fe_2O_3 i fazą o strukturze lionsytu do 780°C (obszar IV), z fazą o strukturze lionsytu i $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ do 760°C (obszar XV), z $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ do 760°C (obszar XVI), z $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ i $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$ do 760°C (obszar XVII) oraz z $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$ i $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ do 770°C (obszar XVIII) [H9].

współistniejących w równowadze w stanie stałym w każdym z układów cząstkowych podano w pracy [H9], przy czym w przypadku obszarów dwufazowych podano jej uśrednioną wartość.

Nowy związek $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ [H8, H17] otrzymano zarówno w wyniku reakcji tlenków:



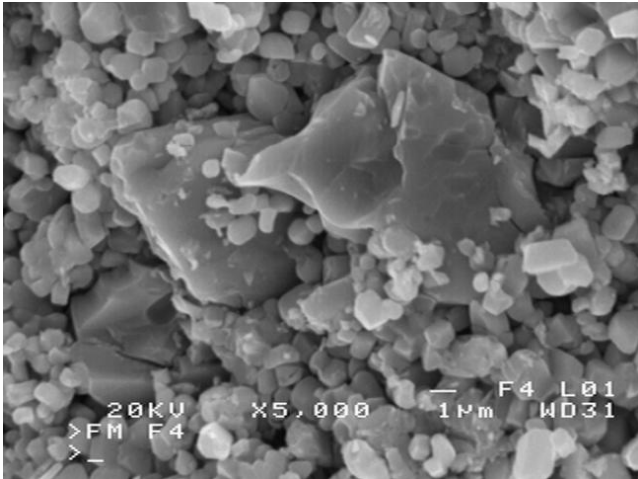
jak i osobno otrzymanych wanadanów:



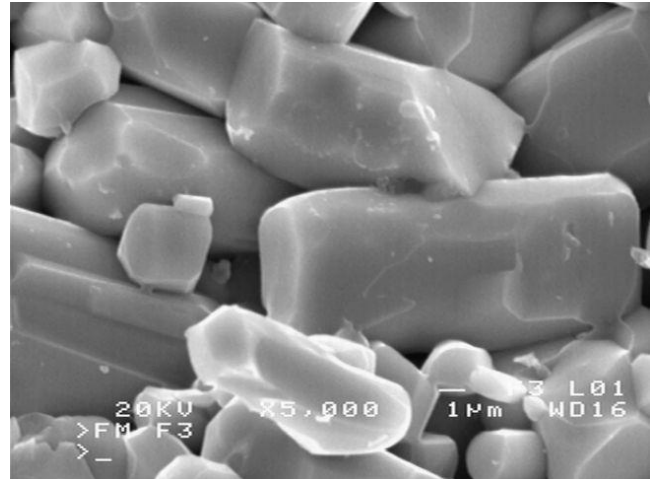
Skład chemiczny otrzymanego związku potwierdzono wynikami badań metodą SEM/EDX [H8], a na podstawie wyników wskaźnikowania dyfraktogramu proszkowego $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ stwierdzono, że krystalizuje on w układzie jednoskośnym oraz obliczono parametry jego komórki elementarnej. Metodą SEM zbadano morfologię i rozmiary otrzymanych kryształów, które w większości wynoszą od kilku do $\sim 10 \mu\text{m}$ [H8]. Analizując widmo IR związku $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$, pasma absorpcji zarejestrowane w zakresie liczb falowych $1050\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, można, w świetle danych literaturowych, przypisać między innymi drganiom rozciągającym wiązań V–O w tetraedrach VO_4 , co może mieć znaczenie z punktu widzenia potencjalnego zastosowania otrzymanej fazy w procesach katalitycznych. Na podstawie wyników badań metodą DTA–TGA stwierdzono, że nowy związek jest trwały w atmosferze powietrza do temperatury $790\pm 5^\circ\text{C}$ [H8]. W próbce $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$, po jej stopieniu i gwałtownym schłodzeniu do temperatury pokojowej, metodą XRD stwierdzono obecność $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jako fazy stałej o temperaturze topnienia wyższej niż temperatura stopienia próbki [H8].

W następnym etapie prac scharakteryzowano niektóre właściwości otrzymanych faz $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$ o strukturze typu howardewansytu z zakresem homogeniczności ($-0,5 < x < 0,041$) oraz o strukturze typu lionsytu z zakresem homogeniczności ($0,551 < x < 0,778$) [H9]. Oprócz zweryfikowania zakresu ich homogeniczności, zbadano między innymi ich trwałość termiczną. Podobnie jak w przypadku $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$, fazą stałą identyfikowaną w próbkach po ich stopieniu, topiącą się w temperaturze wyższej niż temperatury przeprowadzonych stopień, był $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [H9]. Faza o strukturze typu howardewansytu topi się, w zależności od składu, w temperaturze mieszczącej się w granicach $820\text{-}800\pm 5^\circ\text{C}$, a temperatura topnienia fazy o strukturze typu lionsytu, niezależnie od jej składu, była zawsze rejestrowana w $800\pm 5^\circ\text{C}$. Wynik ten sugeruje, że temperatury topnienia fazy o strukturze typu lionsytu i o zmiennym składzie, różnią się nieznacznie i mieszczą się w granicach dokładności ich odczytu [H9].

W pracy [H9] porównano widma IR przedstawicieli obydwu otrzymanych faz oraz ich obrazy uzyskane metodą SEM. Na rys. 2 i 3 pokazano dla przykładu kryształy $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (przedstawiciela fazy o strukturze typu howardewansytu) oraz $\text{Cu}_4\text{Fe}_{3,333}\text{V}_6\text{O}_{24}$ (reprezentanta fazy o strukturze typu lionsytu), otrzymane w wyniku ogrzewania w tych samych temperaturach, a różniące się znacznie, zarówno pod względem morfologii, jak i wielkości.



Rys. 2. Obraz kryształów fazy o strukturze typu howardewansytu uzyskany metodą SEM [H9]



Rys. 3. Obraz kryształów fazy o strukturze typu lionsytu uzyskany metodą SEM [H9]

Jak wspomniano wcześniej, syntezy wanadanu o składzie $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych, prowadziły zawsze do otrzymania odmiany $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, tj. fazy o strukturze typu howardewansytu. Wyniki badań metodą XRD, wykonywane po każdym etapie syntezy wanadanu o składzie $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, prowadzonej konwencjonalną metodą prażenia, wykazały dodatkowo, że faza o strukturze lionsytu (tj. minerału $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$) nie była obecna po żadnym etapie ogrzewania [H9]. Porównując gęstość faz $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ ($4,21 \text{ g/cm}^3$) i $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ ($3,97 \text{ g/cm}^3$) Lafontaine ze współpracownikami [25] sugerował, że odmiana α może być wysokociśnieniową odmianą $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, a zatem jej otrzymanie wymaga zastosowania innych metod.

W ramach projektu badawczego (N N209 145136/2009), przeprowadzono mechanochemiczną syntezę wanadanu $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, w wyniku której po raz pierwszy otrzymano w warunkach laboratoryjnych fazę o strukturze lionsytu o składzie odpowiadającym minerałowi $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [H7]. W ramach tej samej pracy [H7] wykonano badania porównawcze właściwości katalitycznych obydwu odmian $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, tj. $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (fazy otrzymanej mechanochemicznie) oraz $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (otrzymanej konwencjonalną metodą prażenia) w procesie reformingu parowego metanolu do wodoru, istotnego z punktu widzenia poszukiwania alternatywnych źródeł energii. Z przeglądu

literatury wynika, że w procesie tym najczęściej są stosowane właśnie katalizatory zawierające miedź [9, 10]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym procesie obydwie fazy, tj. α - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ i β - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, wykazują podobną aktywność katalityczną. Stopień konwersji metanolu wyniósł blisko 100%, jednak selektywność procesu, w odniesieniu do wodoru, okazała się niezadowalająca [H7].

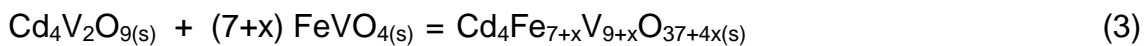
Układ $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$

W dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych informacji na temat faz tworzących się w trójskładnikowym układzie tlenków $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z kolei informacje dotyczące zarówno rodzaju, jak i właściwości termicznych związków tworzących się w jednym z jego układów bocznych, tj. w układzie $\text{CdO-V}_2\text{O}_5$, były sprzeczne i wymagały w pierwszej kolejności doświadczalnej ich weryfikacji. W wyniku przeprowadzonych badań tego układu stwierdzono, że tworzą się w nim trzy wanadany(V) kadmu, a mianowicie: CdV_2O_6 , $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i $\text{Cd}_4\text{V}_2\text{O}_9$, nie otrzymano natomiast ortowanadanu(V) kadmu o wzorze $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [H2]. Próby otrzymania $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ przeprowadzono nie tylko konwencjonalną metodą długotrwałego ogrzewania próbki (a następnie zarówno powolnego jak i gwałtownego jej schłodzenia), ale także przy zastosowaniu rentgenowskiej przystawki wysokotemperaturowej [H2]. W każdym przypadku, w wyniku ogrzewania próbki o składzie odpowiadającym $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$, otrzymano mieszaninę dwóch związków: $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i $\text{Cd}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów dowiodły zatem, że ortowanadan(V) kadmu nie tworzy się w wyniku reakcji w stałym stanie skupienia, prowadzonej konwencjonalną metodą prażenia [H2]. W późniejszym okresie, tj. w roku 2010 i 2013, doniesiono wprawdzie o otrzymaniu $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$, ale w wyniku zastosowania innych metod, tj. stapiania i gwałtownego ochładzania [35] oraz metody solwotermalnej [36].

W kolejnym etapie prac wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej przeprowadzono badania termiczne otrzymanych wanadanów(V) kadmu [H2]. Wyniki tych badań, przeprowadzonych między innymi z wykorzystaniem wysokotemperaturowej przystawki rentgenowskiej, pozwoliły rozstrzygnąć o tym, że przemiana polimorficzna CdV_2O_6 o strukturze brannerytu zachodzi w temperaturze $180\pm 5^\circ\text{C}$ do wysokotemperaturowej odmiany CdV_2O_6 o strukturze pseudobrannerytu [H2]. Zweryfikowano również temperatury i sposób topnienia wanadanów(V) kadmu, między innymi stwierdzono, że temperatura topnienia $\text{Cd}_4\text{V}_2\text{O}_9$ jest o około 80°C niższa niż wynika to z dostępnych danych literaturowych [H2].

Po zweryfikowaniu danych o dwuskładnikowym układzie CdO–V₂O₅ przystąpiono do badań równowag fazowych, ustalających się w całym obszarze subsolidus układu CdO–V₂O₅–Fe₂O₃. W tym celu przygotowano 34 próbki [H1, H3], w większości o składach reprezentujących trzy przekroje tego układu, tj. FeVO₄–Cd₄V₂O₉, FeVO₄–CdO oraz FeVO₄–Cd₂V₂O₇. Na podstawie otrzymanych wyników badań próbek w stanie równowagi stwierdzono, że w układzie CdO–V₂O₅–Fe₂O₃ tworzy się z zaangażowaniem trzech tlenków jedna nieznaną przed tymi badaniami faza [H1, H15]. Ustalono, że faza ta krystalizuje w układzie FeVO₄–Cd₄V₂O₉ i posiada wzór Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} oraz zakres homogeniczności dla x > -0,5 i x < 1,5 [H1]. Zaproponowany wzór tej fazy opisuje zmianę jej składu, nie opisuje natomiast modelu jej tworzenia.

Nową fazę Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5) otrzymano zarówno w wyniku reakcji wanadanów(V) [H1, H15]:



jak i odpowiednich tlenków oraz prekursora tlenku CdO, tj. węglań kadmu [H1, H15]:



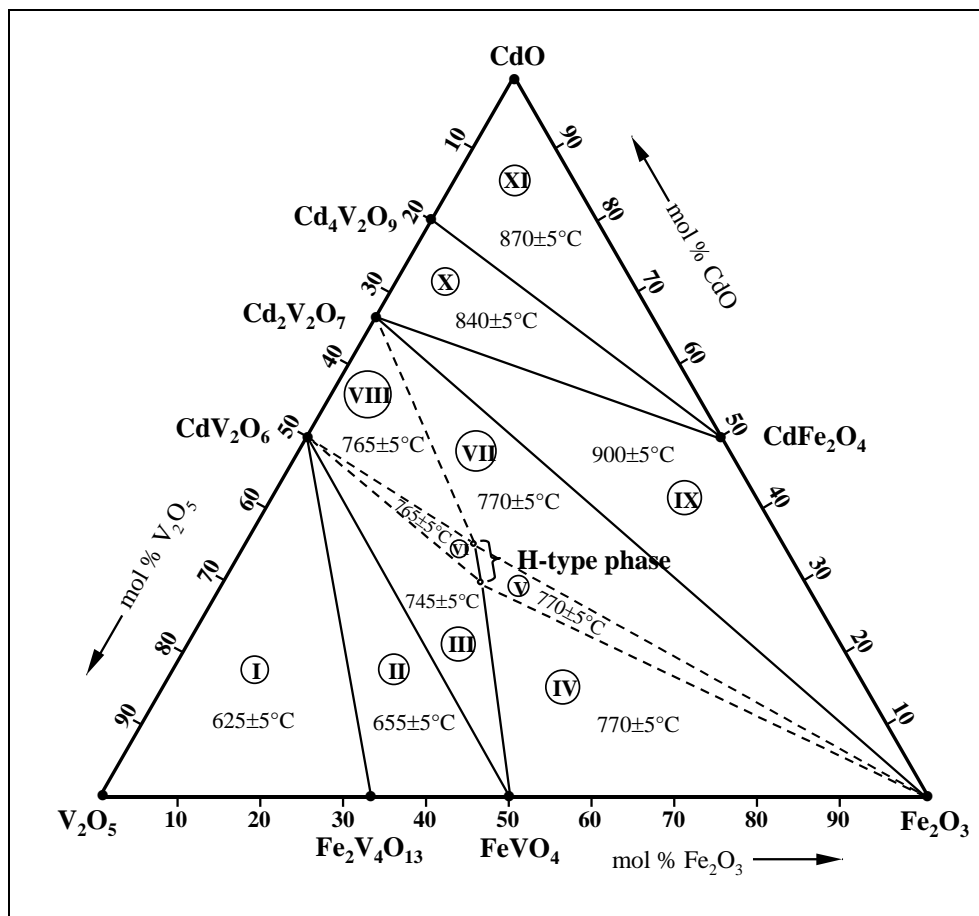
Faza Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5) krystalizuje w układzie trójskośnym [H1]. Analizując otrzymane wyniki obliczeń stałych sieciowych oraz wyniki badań Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5) metodą XRD, IR i SEM, zwrócono uwagę na duże podobieństwo dyfraktogramów rentgenowskich, parametrów komórek elementarnych, widm IR oraz morfologii kryształów otrzymanej nowej fazy i znanych faz o strukturze typu howardewansytu, tj. zarówno fazy Cu_{3+1,5x}Fe_{4-x}V₆O₂₄ (-0,5 < x < 0,041), krystalizującej w omówionym układzie CuO–V₂O₅–Fe₂O₃, jak i związków o ogólnym wzorze M₃Fe₄V₆O₂₄ (M = Mn, Mg, Zn), tworzących się w innych układach trójskładnikowych tlenków [H1, 24, 25, 37, 38]. Fakty te wskazują zatem, że otrzymana nowa faza Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5) również posiada strukturę pokrewną do howardewansytu. Interesującym jest to, że, w odróżnieniu od znanych faz o strukturze typu howardewansytu, tworzących się w układach FeVO₄–M₃V₂O₈ (M = Cu, Mn, Mg, Zn) [24, 25, 37, 38], Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5) krystalizuje w układzie FeVO₄–Cd₄V₂O₉, stanowiącym inny przekrój trójskładnikowego układu tlenków [H1]. Biorąc pod uwagę typ struktury nowej fazy Cd₄Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x} (-0,5 < x < 1,5), wzory faz o przykładowych składach: Cd₄Fe₇V₉O₃₇, Cd₄Fe_{7,5}V_{9,5}O₃₉ i Cd₄Fe₈V₁₀O₄₁ (odpowiadającym wartościom x = 0, 0,5 i 1) można zapisać w postaci, odpowiednio: Cd_{2,59}Fe_{4,54}V_{5,84}O₂₄, Cd_{2,46}Fe_{4,62}V_{5,85}O₂₄ i Cd_{2,34}Fe_{4,68}V_{5,85}O₂₄ [H1], tj. odpowiadającej wzorowi modelowemu, na przykład Cu₃Fe₄V₆O₂₄. Z informacji literaturowych wynika, że w

sieć krystaliczną typu howardewansytu można wbudować różne pierwiastki, o różnym stopniu utlenienia i stosunku stechiometrycznym, a także sieć taka może zawierać różną ilość wakancji kationowych [24, 25, 37, 38]. Z zaproponowanych wzorów: $Cd_{2,59}Fe_{4,54}V_{5,84}O_{24}$, $Cd_{2,46}Fe_{4,62}V_{5,85}O_{24}$ i $Cd_{2,34}Fe_{4,68}V_{5,85}O_{24}$, wynika, że we wszystkich fazach zawartość wanadu jest podobna, ale mniejsza niż w $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$. Może to oznaczać, że pewna ilość pozycji zajmowanych w modelowej strukturze przez wanad, w sieci nowej fazy jest obsadzona przez żelazo. Nie można jednak wykluczyć obecności wakancji w pozycjach wanadu. Ponadto wraz ze wzrostem ilości jonów Fe^{3+} zmniejsza się zawartość jonów Cd^{2+} . Istnieje zatem możliwość obsadzenia części pozycji zajmowanych przez jony kadmu jonami żelaza, przy równoczesnym występowaniu wakancji w poszczególnych pozycjach. Takie obsadzenie pozycji jonów metalu dwuwartościowego przez jony metalu trójwartościowego jest realizowane na przykład w strukturze fazy typu howardewansytu o wzorze $Cu_{2,5}Fe_{4,333}V_6O_{24}$ [24]. Ustalenie sposobu obsadzenia poszczególnych pozycji w otrzymanej nowej fazie wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań strukturalnych. W wyniku dotychczasowych badań [H1] stwierdzono tylko, że wraz ze zmniejszaniem się w tej fazie zawartości kadmu nieznacznie maleją parametry komórki elementarnej oraz jej objętość. Na podstawie wyników badań stabilności termicznej nowej fazy [H1] stwierdzono także, że wraz ze zmniejszaniem się zawartości kadmu temperatura jej topnienia obniża się od 790 (dla $x = 0$) do $770 \pm 5^\circ C$ (dla $x = 1$). Po stopieniu próbki $Cd_{2,34}Fe_{4,68}V_{5,85}O_{24}$ ($Cd_4Fe_8V_{10}O_{41}$) i jej gwałtownym ochłodzeniu, metodą XRD identyfikowano dwie fazy stałe, o temperaturach topnienia wyższych niż temperatura stopienia próbki, a mianowicie $Cd_2V_2O_7$ oraz $\alpha-Fe_2O_3$ [H1].

Położenie nowej fazy w polu trójkąta stężeń składników układu $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$ zaznaczono na rysunku 4 (jako H-type phase) [H3]. Przedstawiony rzut powierzchni solidus na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$ opracowano w oparciu o wyniki badań wszystkich 34 próbek w stanie równowagi [H1, H3].

Jak wynika z przedstawionego rysunku 4 w trójskładnikowym układzie tlenków $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$ wyodrębniono 11 układów cząstkowych, przy czym w dwóch z nich w stanie równowagi współistnieją dwie fazy stałe, a dziewięć pozostałych to obszary trójfazowe [H3]. Na rysunku zamieszczono również temperatury topnienia mieszanin faz współistniejących w równowadze w każdym z układów cząstkowych, przy czym w przypadku obszarów dwufazowych podano jej uśrednioną wartość. W sześciu układach cząstkowych (oznaczonych numerami od III do VIII) nowa faza $Cd_4Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x}$ ($-0,5 < x < 1,5$) współistnieje w równowadze z innymi, a mianowicie: z CdV_2O_6 i $FeVO_4$ do temperatury

745°C, z FeVO_4 i Fe_2O_3 do 770°C, z Fe_2O_3 również do 770°C, z CdV_2O_6 do 765°C, z Fe_2O_3 i $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ do 770°C oraz z CdV_2O_6 i $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ do 765°C [H3].



Rys. 4. Rzut powierzchni solidus na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [H3]

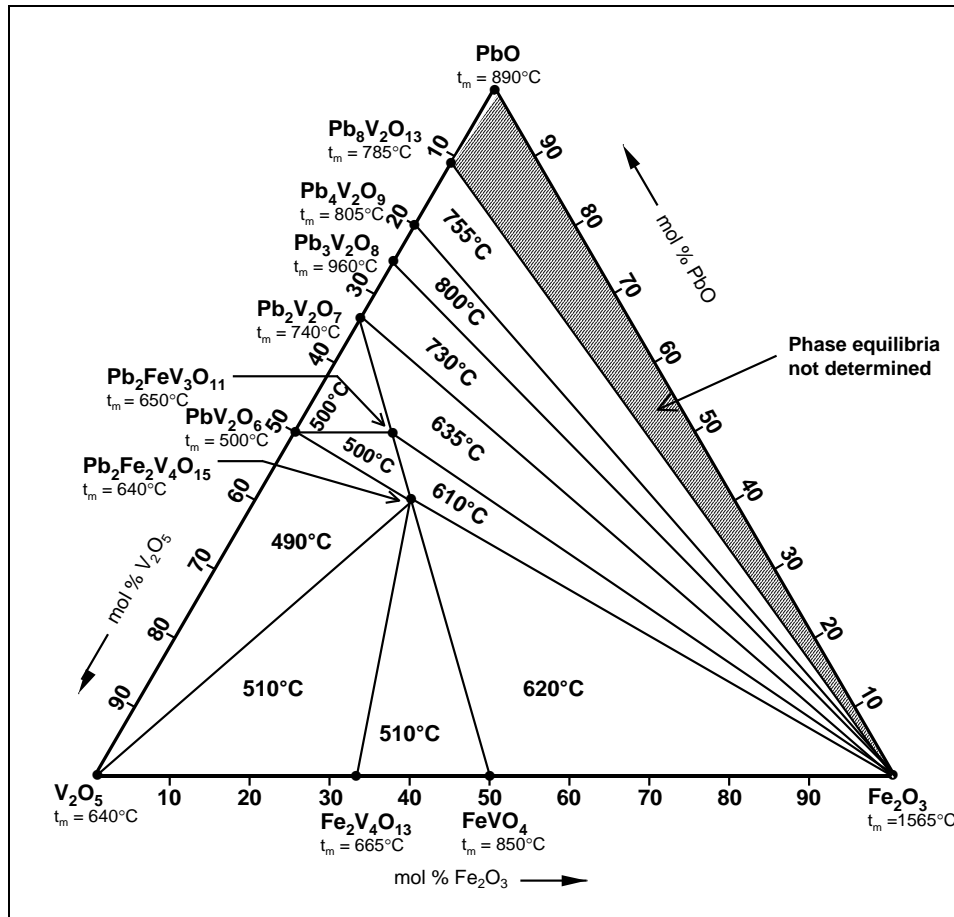
Badania, których wyniki przedstawiono w pracach [H1] i [H2], były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego Nr 3 T09A 096 29 (nr umowy 1311/T09/2005/29).

Układ $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Analogicznie jak w przypadku układu $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, w wyniku dokonanego przed przystąpieniem do badań przeglądu literatury, dotyczącej układu $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nie znaleziono żadnych informacji na temat faz tworzących się w nim z zaangażowaniem wszystkich tlenków. W wyniku zbadania 41 próbek w stanie równowagi [H4, H5, H11], o składach reprezentujących obszar subsolidus układu $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, stwierdzono, że w

jednym z jego przekrojów, tj. w układzie $\text{FeVO}_4\text{--Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, tworzą się dwa nowe związki, tj. $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H4, H16] i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ [H5].

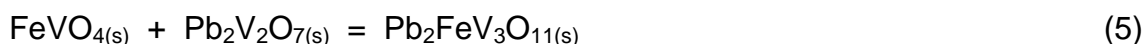
Skład nowych związków $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ w polu trójkąta stężeń składników układu $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ zaznaczono na rysunku 5 [H11].



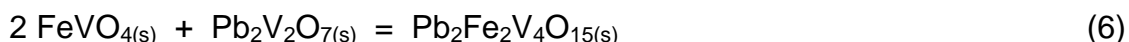
Rys. 5. Rzut powierzchni solidus na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [H11]

Obszar subsolidus układu $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ podzielono na 11 układów cząstkowych (Rys.5), stanowiących obszary trójfazowe, przy czym aż w ośmiu z nich fazą współistniejącą w równowadze z innymi jest $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ lub/i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ [H11]. Ze względu na temperaturowe ograniczenia prowadzenia reakcji, wynikające z sublimacji tlenku ołowiu(II), nie zbadano równowag fazowych w obszarze ograniczonym związkami: PbO , Fe_2O_3 , $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$. Na rysunku 5 zaznaczono temperatury topnienia mieszanin faz współistniejących w stanie równowagi w odpowiednich układach cząstkowych oraz związków istniejących w dwóch układach bocznych układu $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [H11].

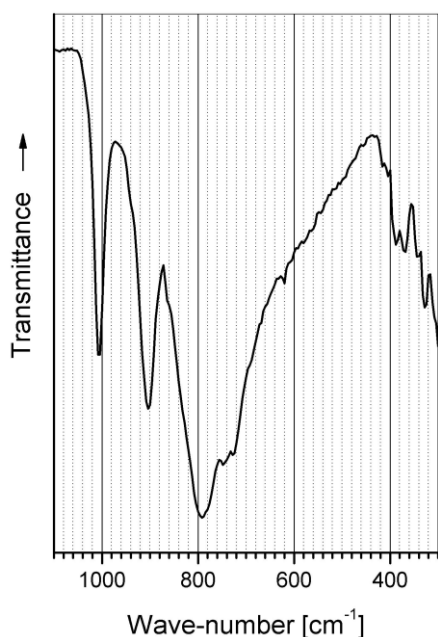
Nowy związek $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ otrzymano zarówno w wyniku ogrzewania stechiometrycznej mieszanki $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Fe_2O_3 i V_2O_5 , jak i w wyniku ogrzewania równomolowej mieszanki wanadanów(V) [H4, H16]:



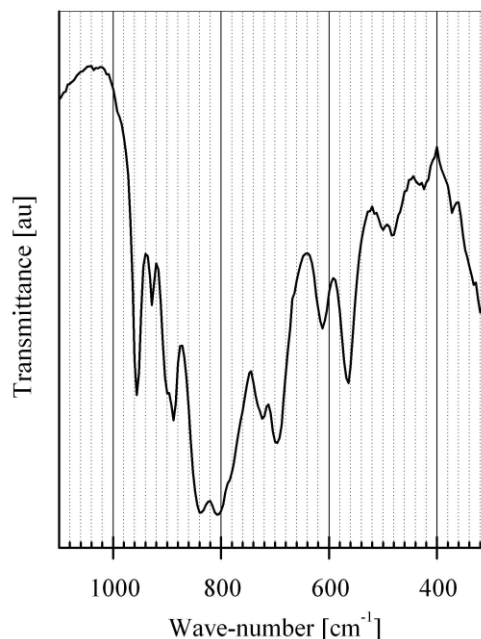
Z kolei ogrzewanie mieszanki FeVO_4 z $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ale w stosunku molowym 2 : 1 doprowadziło do otrzymania drugiego nieznanego wcześniej związku, zgodnie z równaniem [H5]:



Wskaźnikowanie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych związków pozwoliło ustalić, że $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym [H4], natomiast $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ w układzie trójskośnym [H5]. Pełna struktura związków $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ nie jest jak dotąd znana, ale wyniki badań metodą XRD i IR już obecnie dowodzą, że nie są one izostrukuralne z innymi znanymi fazami o analogicznych sumarycznych wzorach, przykładowo $\text{Pb}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$, $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ i $\text{M}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) oraz odpowiednio $\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ [H4, H5, H11, 39–42]. Na podstawie analizy położenia pasm absorpcji, w widmach IR związków: $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ (Rys. 6) i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ (Rys. 7) można jednak, w świetle danych literaturowych, wnioskować o obecności w ich strukturze między innymi tetraedrów VO_4 , szczególnie silnie zdeformowanych w przypadku $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H4, H5, H11].



Rys. 6. Widmo IR $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H4, H11]



Rys. 7. Widmo IR $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ [H5]

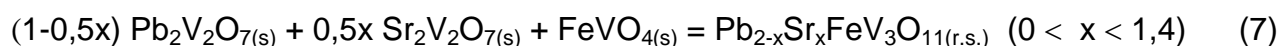
Na podstawie wyników badań dotyczących stabilności termicznej nowych faz stwierdzono, że $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ jest trwały w stanie stałym w atmosferze powietrza do $650\pm 5^\circ\text{C}$, a $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ do $640\pm 5^\circ\text{C}$ [H4, H5]. Po stopieniu i „zamrożeniu” próbki związku $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ identyfikowano w niej dwie fazy stałe, o temperaturach topnienia wyższych od temperatury stopienia próbki, tj. $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, natomiast próbka $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ po stopieniu zawierała tylko jedną fazę krystaliczną, a mianowicie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Obecność $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ potwierdzono badając metodą SEM morfologię kryształów powstałych po stopieniu próbek $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ [H4, H5].

Po rozpoczęciu badań układu $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ukazały się artykuły innych autorów [43-45], z których wynika, że, podobnie jak w przypadku $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ i $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, zastosowanie różnych metod syntezy prowadzi do otrzymania różnego rodzaju produktów. W pracy [43] opisano nieudaną próbę syntezy $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ metodą współstrącania, podczas gdy związek ten, jak wykazano, tworzy się bez trudu w wyniku reakcji w fazie stałej, prowadzonej konwencjonalną metodą prażenia równomolowej mieszaniny FeVO_4 i $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [H4]. Z drugiej strony, w ramach pracy [44] na drodze syntezy wysokociśnieniowej (7 GPa) otrzymano fazę $\text{PbFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$, podczas gdy wyniki badań przedstawione w pracy [H11] świadczą o tym, że związek taki nie tworzy się w wyniku reakcji w fazie stałej zachodzącej pod normalnym ciśnieniem, a próbka o składzie odpowiadającym fazie $\text{PbFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$ po syntezie jest mieszaniną $\text{Pb}_4\text{V}_2\text{O}_9$ i Fe_2O_3 . Syntezę zanieczyszczonego $\text{PbFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$ przeprowadzono ponownie w 2014 roku w wyniku długotrwałego mielenia próbki, a następnie jej wygrzewania [45]. Mechanochemiczna synteza pozwoliła zatem i w tym przypadku na otrzymanie wysokociśnieniowego związku $\text{PbFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$ [45], podobnie jak to miało miejsce w przypadku fazy $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [H7], uważanej za wysokociśnieniową odmianę wanadanu $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [25].

Roztwór stały o strukturze $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$

Z punktu widzenia potencjalnego zastosowania wszystkich otrzymanych faz, interesującymi mogą okazać się również roztwory stałe tworzące się z ich udziałem. Właściwości fizykochemiczne faz typu roztworu stałego mogą być bowiem modyfikowane poprzez zmianę ich składu. Wiadomo na przykład, że wprowadzenie obcych jonów do sieci krystalicznej faz może wpływać na ich właściwości katalityczne [46, 47].

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano nowy roztwór stały poprzez wbudowanie jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ w miejsce jonów Pb^{2+} [H12]. Syntezę nowej fazy przeprowadzono zarówno zgodnie z równaniem reakcji:



jak również stosując PbO , SrCO_3 , V_2O_5 i Fe_2O_3 jako reagenty wyjściowe [H12].

Udowodniono, że powstający roztwór stały jest typu substytucyjnego, ale różnice we właściwościach jonów Pb^{2+} i Sr^{2+} powodują, że pomimo ich identycznych ładunków i zbliżonych wielkości promieni jonowych w odpowiednich poliedrach [48], posiada on ograniczony zakres homogeniczności, a mianowicie maksymalny stopień substytucji jonów Pb^{2+} jonami Sr^{2+} osiąga co najmniej 65 % mol, ale mniej niż 70 % mol [H12]. Stwierdzono ponadto, że w wyniku reakcji FeVO_4 z $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ nie tworzy się związek $\text{Sr}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, czyli analogiczny do $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H12]. Trwałość termiczna nowej fazy $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeV}_3\text{O}_{11(r.s.)}$ ($0 < x < 1,4$) wzrasta wraz ze stopniem wbudowania jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną matrycy [H12].

Wyniki badań metodą XRD, IR i SEM oraz wyniki wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych otrzymanego roztworu stałego dowodzą, że posiada on strukturę matrycy, tj. $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H12]. Wielkość wszystkich parametrów i objętość komórki elementarnej oraz gęstość roztworu stałego zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia wbudowania jonów Sr^{2+} , przy czym zmiana w wielkości parametrów i objętości komórki elementarnej jest niewielka (ze względu na zbliżone wartości promieni jonowych w poliedrach MO_x , gdzie $M = \text{Pb}, \text{Sr}$), natomiast zmiana gęstości jest wyraźna, co jest związane z dużą różnicą pomiędzy masą atomową ołowiu i strontu [H12]. Tworzenie się roztworu $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ świadczy o tym, że w matrycę $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ można wbudować inne jony, co wskazuje na możliwość modyfikowania właściwości syntezowanej fazy w pożądanym kierunku.

Właściwości magnetyczne otrzymanych faz

Ze względu na obecność jonów paramagnetycznych w otrzymanych fazach, celowym było zbadanie ich właściwości magnetycznych. Z informacji literaturowych [46, 49–52] wiadomo między innymi, że znajomość oddziaływań magnetycznych w ciele stałym, stanowiącym aktywny składnik katalizatora, może okazać się przydatna w badaniach mechanizmów procesów katalitycznych. Przykładowo, aktywność katalityczna faz ferromagnetycznych może zmieniać się w temperaturze Curie, a antyferromagnetycznych w temperaturze Neela. Z drugiej strony, wielkości fizyczne, charakteryzujące właściwości

magnetyczne aktywne katalitycznie fazy, takie jak na przykład moment magnetyczny, mogą zmieniać się podczas pracy katalizatora, szczególnie w trakcie adsorpcji reagentów. Wiedza dotycząca oddziaływań magnetycznych może być zatem pomocna przy określaniu mechanizmu danego procesu.

W pracach [H6, H10, H13, H14] przedstawiono wyniki badań właściwości magnetycznych czterech faz, tj. $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ [H6], $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ [H14], $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [H10] reprezentującej fazę o strukturze typu howardewansytu oraz $\text{Cu}_{3,9}\text{Fe}_{3,4}\text{V}_6\text{O}_{24}$ [H13] czyli przedstawicielki fazy o strukturze typu lionsytu. Spośród wymienionych faz jedynie $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ była badana już wcześniej metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturze pokojowej [53] oraz w zakresie temperatur 90-290 K [34], a więc nie uwzględniającym zakresu niskich temperatur. Wiadomo ponadto, że $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ jest antyferromagnetykiem z temperaturą Neela 15 K i wartością temperatury Curie-Weissa wynoszącą - 80 K [25].

W celu uzyskania obszernej charakterystyki oddziaływań magnetycznych w wymienionych fazach, w przeprowadzonych badaniach [H6, H10, H13, H14] zastosowano komplementarne metody, dostarczające informacji o różnych aspektach badanych oddziaływań, tj. pomiary magnetyzacji w temperaturach z zakresu 2-300 K oraz pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturach z zakresu 3-300 K. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zarówno $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, jak i $\text{Cu}_{3,9}\text{Fe}_{3,4}\text{V}_6\text{O}_{24}$ oraz $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ są antyferromagnetykami z niskimi temperaturami Neela, rzędu 2,5 K [H6, H13, H14]. Duże ujemne wartości temperatury Curie-Weissa, wyznaczone dla $\text{Cu}_{3,9}\text{Fe}_{3,4}\text{V}_6\text{O}_{24}$ oraz $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ [H13, H14] (~ -40 i ~ -100 K), wskazują na silne oddziaływania antyferromagnetyczne w zakresie paramagnetycznym, w temperaturach znacznie wyższych od temperatury Neela. Badane fazy stanowią skomplikowane układy spinów, w których występuje znacząca frustracja magnetyczna i konkurencja oddziaływań magnetycznych. Wyznaczona wartość efektywnego momentu magnetycznego tych faz jest znacząco mniejsza od teoretycznej, gdyż znaczna część jonów magnetycznych w $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ oraz $\text{Cu}_{3,9}\text{Fe}_{3,4}\text{V}_6\text{O}_{24}$, poniżej temperatury pokojowej, jest zaangażowana w antyferromagnetyczne podsystemy. Ze względu na to, że w każdej temperaturze stwierdza się obecność różnych magnetycznych podsystemów, tj. zarówno izolowanych jonów, jak i dimerów, łańcuchów lub klasterów, stan magnetyczny w tych fazach można określić jako niejednorodny [H13, H14].

Podobną charakterystykę oddziaływań magnetycznych posiada także faza $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ [H10]. Analiza jej widma EPR w zakresie temperatur poniżej 10 K wskazała dodatkowo na

obecność niewielkiej ilości jonów V^{4+} [H10]. Jony takie, jako centra redoksove na powierzchni aktywnego składnika katalizatora, mogą mieć znaczenie m.in. w procesach utleniającego odwodornienia związków organicznych [11, 14, 30, 31].

W przypadku $Pb_2FeV_3O_{11}$ wyznaczona wartość temperatury Curie-Weissa wynosi około -15 K [H6], co wskazuje, że w związku tym antyferromagnetyczne oddziaływania w zakresie paramagnetycznym oraz frustracja magnetyczna odgrywają mniejszą rolę. Wartość efektywnego momentu magnetycznego dla $Pb_2FeV_3O_{11}$ wynosi 5,46(1) μ_B , a zatem jest stosunkowo bliska wartości, przyjmowanej dla jonu Fe^{3+} w stanie wysokospinowym [H6]. W strukturze badanego związku stwierdzono obecność trzech różnych magnetycznych podsystemów: izolowanych jonów Fe^{3+} oraz dwóch rodzajów dimerów, tj. słabo i silnie sprzężonych antyferromagnetycznie par $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ [H6].

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w $Pb_2FeV_3O_{11}$, $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ oraz $Cu_{3,9}Fe_{3,4}V_6O_{24}$ nie wykazano obecności jonów V^{4+} , mimo, że w przypadku wymienionych faz można się spodziewać takiego typu defektów sieci krystalicznej. Detekcja jonów V^{4+} metodą EPR była niemożliwa prawdopodobnie ze względu na dużą intensywność sygnału głównego, pochodzącego od jonów Fe^{3+} .

Opisane w pracach [H6, H10, H13, H14] oddziaływania magnetyczne w fazach $Pb_2FeV_3O_{11}$, $\beta-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$, $Cu_{3,9}Fe_{3,4}V_6O_{24}$ oraz $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ stanowią uzupełnienie charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych, co w przyszłości może okazać się interesującym z punktu widzenia zastosowania tych faz także w innych niż kataliza dziedzinach, na przykład w elektronice.

Podsumowanie wyników badań

1. W wyniku zbadania równowag fazowych, ustalających się w atmosferze powietrza w stałym stanie skupienia w trójskładnikowych układach tlenków $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ (M = Cd, Cu, Pb):

- otrzymano po raz pierwszy cztery nieznane wcześniej fazy, tworzące się z udziałem wszystkich składników badanych układów, tj.

w układzie $CuO-V_2O_5-Fe_2O_3$ związek **$Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$**

w układzie $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$ fazę **$Cd_4Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x}$ (-0,5 < x < 1,5)**

w układzie $PbO-V_2O_5-Fe_2O_3$ dwa związki: **$Pb_2FeV_3O_{11}$** i **$Pb_2Fe_2V_4O_{15}$** ,

- ustalono, że zakresy homogeniczności znanych wcześniej faz tworzących się w układzie $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ są większe niż podano w literaturze i dla ich składu wyrażonego wzorem $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$ wynoszą odpowiednio: $(0,551 < x < 0,778)$ w przypadku fazy o strukturze typu lionsytu oraz $(-0,5 < x < 0,041)$ w przypadku fazy o strukturze typu howardewansytu,
- opracowano rzuty powierzchni solidus na płaszczyzny trójkątów stężeń składników badanych trójskładnikowych układów tlenków, a w szczególności określono zakresy temperatur oraz zakresy stężeń składników tych układów, w których nowe fazy współistnieją w równowadze z innymi fazami z danego układu,
- wykazano, że w przypadku próbek o składach odpowiadających wzorom: $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, $\text{PbFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, zastosowanie różnych metod syntezy prowadzi do otrzymania różnego rodzaju produktów.

2. Otrzymano po raz pierwszy substytucyjny roztwór stały **$\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ ($0 < x < 1,4$)**, tworzący się w czteroskładnikowym układzie tlenków $\text{PbO-SrO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, poprzez wbudowanie jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$.

3. Scharakteryzowano niektóre właściwości fizykochemiczne wszystkich otrzymanych faz, tj. zarówno pięciu nowych, jak i znanych wcześniej faz o strukturze typu lionsytu i howardewansytu tworzących się w układzie $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. I tak:

- ustalono charakterystyki rentgenowskie nowych faz, wyznaczono ich gęstości i obliczono parametry ich komórek elementarnych,
- określono trwałość termiczną wszystkich faz w atmosferze powietrza, tj. wyznaczono temperaturę i sposób ich topnienia,
- na podstawie położenia pasm absorpcji w widmach IR nowych faz wykazano wstępnie obecność w ich strukturze między innymi tetraedrów VO_4 ,
- wielkość i pokrój kryształów wszystkich otrzymanych faz zbadano metodą SEM,
- $\text{Cd}_4\text{Fe}_{7+x}\text{V}_{9+x}\text{O}_{37+4x}$ ($-0,5 < x < 1,5$) zaklasyfikowano do rodziny faz o strukturze pokrewnej do howardewansytu,
- w przypadku faz posiadających zakres homogeniczności, tj. $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ ($0 < x < 1,4$), $\text{Cd}_4\text{Fe}_{7+x}\text{V}_{9+x}\text{O}_{37+4x}$ ($-0,5 < x < 1,5$), $\text{Cu}_{3+1,5x}\text{Fe}_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{24}$ (o strukturze lionsytu: $0,551 < x < 0,778$ oraz o strukturze howardewansytu: $-0,5 < x < 0,041$) zbadano wpływ zmiany składu tych faz na niektóre ich właściwości fizykochemiczne.

W ramach współpracy z innymi ośrodkami:

- w wyniku mechanochemicznej syntezy, po raz pierwszy otrzymano w warunkach laboratoryjnych fazę o strukturze lionsytu o składzie odpowiadającym minerałowi α - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$,
- wykazano, że obydwie odmiany fazy $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, tj. α - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (otrzymana mechanochemicznie), jak i β - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (otrzymana konwencjonalną metodą prażenia), wykazują podobną aktywność w procesie reformingu parowego metanolu,
- stwierdzono, że fazy: $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$, β - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ (przedstawiciel fazy o strukturze typu howardewansytu) i $\text{Cu}_{3,9}\text{Fe}_{3,4}\text{V}_6\text{O}_{24}$ (reprezentant fazy o strukturze typu lionsytu) stanowią skomplikowane układy spinów, które charakteryzuje m.in. występowanie oddziaływań antyferromagnetycznych nawet w zakresie wysokich temperatur oraz obecność różnych magnetycznych podsystemów, tj. zarówno izolowanych magnetycznych jonów, jak i dimerów oraz klastrów lub łańcuchów magnetycznych jonów.

Zaprezentowane wyniki przeprowadzonych badań mają przede wszystkim wartość poznawczą w zakresie fizykochemii ciała stałego, a w szczególności znacząco wzbogacają wiedzę na temat trójskładnikowych układów tlenków metali $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}$). Pomimo przeprowadzenia badań w analogicznych układach, w każdym z nich otrzymano nieznanie wcześniej fazy o innych składach i właściwościach. Z przeglądu literatury, dokonanego przed rozpoczęciem badań, wynikało, że reaktywność faz w układach $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}$) nie była wcześniej badana lub została poznana jedynie fragmentarycznie, pomimo tego, iż układy dwuskładnikowe tlenków: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{MO-V}_2\text{O}_5$ i $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ (gdzie $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}$), konstytuujące wymienione układy trójskładnikowe, były i nadal są obiektem intensywnych badań, a tworzące się w nich związki znajdują liczne zastosowania m. in. jako aktywne składniki katalizatorów wielu procesów chemicznych. W świetle tych informacji otrzymane wyniki już w obecnej formie mogą stanowić podstawę do podejmowania dalszych prac o charakterze aplikacyjnym. Otrzymane nowe fazy mogą bowiem wykazywać porównywalną lub nawet wyższą efektywność katalityczną w porównaniu ze znanymi wcześniej związkami tworzącymi się w dwuskładnikowych układach tlenków. Biorąc pod uwagę wyniki badań nowych faz metodą IR, wskazujące wstępnie na obecność w ich strukturze tetraedrów VO_4 , szczególnie interesujące mogą okazać się procesy utleniającego odwodornienia związków organicznych.

Przedstawione wyniki wszystkich badań, zarówno równowag fazowych, jak i właściwości fizykochemicznych otrzymanych faz, są istotnym etapem przy charakteryzowaniu ciał stałych – składników potencjalnych katalizatorów, a także przy określaniu zmian, którym mogą one ulegać w trakcie pracy. Warto zwrócić uwagę, że w badaniach procesów katalitycznych często, jako stałe katalizatory, stosuje się mieszaniny tlenków lub innych faz tworzących się z ich udziałem. Znane są m.in. prace, których autorzy opisują wyniki badań aktywności katalitycznej mieszanin V_2O_5 i Fe_2O_3 z tlenkiem miedzi(II) lub z tlenkiem kadmu, zastosowanych w reakcjach utleniania związków organicznych. Jednak w trakcie procesu katalitycznego lub nawet na etapie przygotowywania katalizatora może dochodzić do reakcji pomiędzy wymienionymi tlenkami. W tym kontekście informacje na temat równowag fazowych ustalających się w zbadanych układach tlenków $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ($M = Cd, Cu, Pb$) są bardzo ważne, gdyż wskazują jakie fazy i w jakim zakresie temperatur współistnieją w równowadze w danym układzie. Wiedza ta pozwala zatem przewidzieć kierunek ewentualnych reakcji oraz stabilność termiczną powstałych produktów lub ich mieszanin. Znajomość charakterystyk rentgenowskich wszystkich tworzących się w danym układzie faz umożliwia ich identyfikację, a to może mieć istotne znaczenie w interpretacji wyników badań katalitycznych.

Otrzymane w ramach tej pracy wyniki badań mogą być także wykorzystane szerzej na przykład do poszukiwania korelacji między strukturą a właściwościami, w tym m.in. katalitycznymi i magnetycznymi, otrzymanych faz, ale realizacja takich celów wymaga znajomości budowy wszystkich tych faz. W planach dalszej pracy jest zatem rozwiązanie pełnych struktur związków: $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$, $Pb_2FeV_3O_{11}$ i $Pb_2Fe_2V_4O_{15}$ metodą *ab initio* oraz udokładnienie struktury fazy $Cd_4Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x}$ ($-0,5 < x < 1,5$) metodą Rietvelde. Drugi nurt planowanych w przyszłości badań będzie dotyczył opracowania innych metod syntezy nowych faz, na przykład metody współstrącania z roztworów odpowiednich soli, sol-żel lub hydrotermalnej, co umożliwi otrzymanie faz o małych rozmiarach krystalitów. Planowane jest również przeprowadzenie testów katalitycznych tych faz, między innymi w reakcjach utleniającego odwodornienia związków organicznych, na przykład propanu do propenu. Należy jednocześnie podkreślić, że uzyskana w ramach tej pracy dość szeroka charakterystyka fizykochemiczna faz tworzących się w badanych układach $MO-V_2O_5-Fe_2O_3$ ($M = Cd, Cu, Pb$) inspirowa do podjęcia dalszych działań w celu uzupełnienia danych o tych fazach, tj. między innymi zbadania ich właściwości optycznych czy elektrycznych. W tym zakresie, w ramach już nawiązanej współpracy z Instytutem Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, w najbliższym czasie planuje się przeprowadzenie badań przewodnictwa elektrycznego w

funkcji temperatury, co pozwoli rozszerzyć spektrum możliwych zastosowań dla tych nowych otrzymanych faz.

W następnym etapie, ze względu na elastyczność struktur faz typu howardewansytu i lionsytu oraz związku $Pb_2FeV_3O_{11}$, planowane są prace mające na celu zbadanie wpływu stopnia wbudowania różnych jonów w sieć krystaliczną wymienionych faz na ich właściwości m.in. katalityczne, magnetyczne czy elektryczne. Podobny zakres badań przewidziany jest także, w przypadku otrzymania, dla nowych roztworów stałych o matrycach: $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ i $Pb_2Fe_2V_4O_{15}$. Wyniki takich badań będą istotne z punktu widzenia otrzymywania materiałów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

Literatura

1. Y. Xiong, X. Yao, C. Tang, L. Zhang, Y. Cao, Y. Deng, F. Gao, L. Dong, *Effect of CO-pretreatment on the $CuO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ catalyst for NO reduction by CO*, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 4416-4425.
2. F. Liu, H. He, Z. Lian, W. Shan, L. Xie, K. Asakura, W. Yang, H. Deng, *Highly dispersed iron vanadate catalyst supported on TiO_2 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3* , J. Catal., 307 (2013) 340-351.
3. S. Yang, C. Wang, L. Ma, Y. Peng, Z. Qu, N. Yan, J. Chen, H. Chang, J. Li, *Substitution of WO_3 in V_2O_5/WO_3-TiO_2 by Fe_2O_3 for selective catalytic reduction of NO with NH_3* , Catal. Sci. Technol., 3 (2013) 161-168.
4. M. Machida, T. Kawada, S. Hebishima, S. Hinokuma, S. Takeshima, *Macroporous supported Cu-V oxide as a promising substitute of the Pt catalyst for sulfuric acid decomposition in solar thermochemical hydrogen production*, Chem. Mater., 24 (2012) 557-561.
5. T. Kawada, H. Yamashita, Q. Zheng, M. Machida, *Hydrothermal synthesis of CuV_2O_6 supported on mesoporous SiO_2 as SO_3 decomposition catalysts for solar thermochemical hydrogen production*, Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 20646-20651.
6. D. Li, X. Bai, C. Pan, Y. Zhu, *Investigations on the phase transition between CdV_2O_6 and $Cd_2V_2O_7$ and their photocatalytic performances*, Eur. J. Inorg. Chem., (2013) 3070-3075.
7. W. Yang, G. Tan, J. Huang, H. Ren, A. Xia, C. Zhao, *Enhanced magnetic property and photocatalytic activity of UV-light responsive N-doped $Fe_2O_3/FeVO_4$ heterojunction*, Ceram. Int., 41 (2015) 1495-1503.
8. Y.-Y. Zhang, C. He, J.-H. Deng, Y.-T. Tu, J.-K. Liu, Y. Xiong, *Photo-Fenton-like catalytic activity of nano-lamellar $Fe_2V_4O_{13}$ in the degradation of organic pollutants*, Res. Chem. Intermed., 35 (2009) 727-737.
9. Y.-H. Huang, S.-F. Wang, A.-P. Tsai, S. Kameoka, *Reduction behaviors and catalytic properties for methanol steam reforming of Cu-based spinel compounds CuX_2O_4 ($X = Fe, Mn, Al, La$)*, Ceram. Int., 40 (2014) 4541-4551.
10. P. Hirunsit, K. Faungnawakij, *Cu-Cr, Cu-Mn, and Cu-Fe spinel-oxide-type catalysts for reforming of oxygenated hydrocarbons*, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 23757-23765.
11. K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *Catalysis science of methanol oxidation over iron vanadate catalyst: nature of the catalytic active sites*, ACS Catal., 1 (2011) 54-66.
12. L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Cornaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Quantitative determination of the number of surface active sites and the turnover frequency for methanol oxidation over bulk metal vanadates*, Catal. Today, 78 (2003) 257-268.

13. S. Al-Ghamdi, M. Volpe, M. M. Hossain, H. de Lasa, *VO_x/c-Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: desorption kinetics and catalytic activity*, Appl. Catal. A, 450 (2013) 120-130.
14. P. Rybarczyk, H. Berndt, J. Radnik, M.-M. Pohl, O. Buyevskaya, M. Baerns, A. Brückner, *The structure of active sites in Me-V-O catalysts (Me = Mg, Zn, Pb) and its influence on the catalytic performance in the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane*, J. Catal., 202 (2001) 45-58.
15. M. Setnička, P. Čičmanec, R. Bulánek, A. Zukal, J. Pastva, *Hexagonal mesoporous titanosilicates as support for vanadium oxide-promising catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane*, Catal. Today, 204 (2013) 132-139.
16. T. Hillel, Y. Ein-Eli, *Copper vanadate as promising high voltage cathodes for Li thermal batteries*, J. Power Sources, 229 (2013) 112-116.
17. F. Cheng, J. Chen, *Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries*, J. Mater. Chem., 21 (2011) 9841-9848.
18. D. H. Sim, X. Rui, J. Chen, H. Tan, T. M. Lim, R. Yazami, H. H. Hng, Q. Yan, *Direct growth of FeVO₄ nanosheet arrays on stainless steel foil as high-performance binder-free Li ion battery anode*, RSC Advances, 2 (2012) 3630-3633.
19. Y. Si, L. Zhao, Z. Yu, W. Wang, J. Qiu, Y. Yang, *A novel amorphous Fe₂V₄O₁₃ as cathode material for lithium secondary batteries*, Mater. Lett., 72 (2012) 145-147.
20. Y. A. González-Rivera, E. Cervantes-Juárez, L. Aquino-Meneses, R. Lozada-Morales, S. Jiménez-Sandoval, E. Rubio-Rosas, R. Agustín-Serrano, C. de la Cerna, E. Reyes-Cervantes, O. Zelaya Angel, S. A. Tomas, F. Rodriguez-Melgarejo, M. Palomino-Ovando, *Photoluminescence in Er-doped V₂O₅ and Er-doped CdV₂O₆*, J. Lumin., 155 (2014) 119-124.
21. A. Cid-García, R. Lozada-Morales, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, J. Carmona-Rodriguez, F. Rodriguez-Melgajero, E. Rubio-Rosas, S. Jiménez-Sandoval, S. A. Tomás, *Room temperature photoluminescence in crystalline/amorphous Er-doped Cd₂V₂O₇*, J. Lumin., 132 (2012) 1511-1514.
22. Y. B. Saddeek, M. S. Gaafar, *Study of rigidity of semiconducting vanadate glasses and its importance in use of coatings*, Bull. Mater. Sci., 37 (2014) 661-667.
23. A. Ghosh, S. Bhattacharya, D. P. Bhattacharya, A. Ghosh, *Frequency dependent conductivity of cadmium vanadate glassy semiconductor*, J. Phys.: Condens. Matter, 20 (2008) 035203.
24. A. A. Belik, A. P. Malakho, K. V. Pokholok, B. I. Lazoryak, *Phase formation in Cu_{3+1.5x}R_{4-x}(VO₄)₆ (R = Fe and Cr) systems: crystal structure of Cu_{2.5}Fe_{4.333}(VO₄)₆, Cu₄Fe_{3.333}(VO₄)₆, and Cu_{4.05}Cr_{3.3}(VO₄)₆*, J. Solid State Chem., 156 (2001) 339-348.
25. M. A. Lafontaine, J. M. Grenéche, Y. Laligant, G. Férey, *β-Cu₃Fe₄(VO₄)₆: structural study and relationships; physical properties*, J. Solid State Chem., 108 (1994) 1-10.
26. S. Patoux, T. J. Richardson, *Lithium insertion chemistry of some iron vanadates*, Electrochem. Commun., 9 (2007) 485-491.
27. J. M. Hughes, J. W. Drexler, C. F. Campana, M. L. Malinconico, *Howardevansite, NaCu²⁺Fe₂³⁺(VO₄)₃³⁻, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy and crystal structure*, Am. Miner., 73 (1988) 181-186.
28. J. M. Hughes, S. J. Starkey, M. L. Malinconico, L. L. Malinconico, *Lyonsite, Cu₃²⁺Fe₄³⁺(VO₄)₆³⁻, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy and crystal structure*, Am. Miner., 72 (1987) 1000-1005.
29. J. P. Smit, P. C. Stair, K. R. Poeppelmeier, *The adaptable lyonsite structure*, Chem. Eur. J., 12 (2006) 5944-5953.

30. M. Jin, Z.-M. Cheng, *Oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexene over Mg-V-O catalysts*, Catal. Lett., 131 (2009) 266-278.
31. P. M. Michalakos, M. C. Kung, I. Jahan, H. H. Kung, *Selectivity patterns in alkane oxidation over $Mg_3(VO_4)_2$ -MgO, $Mg_2V_2O_7$, and $(VO)_2P_2O_7$* , J. Catal., 140 (1993) 226-242.
32. J. D. Pless, B. B. Bardin, H.-S. Kim, D. Ko, M. T. Smith, R. R. Hammond, P. C. Stair, K. R. Poeppelmeier, *Catalytic oxidative dehydrogenation of propane over Mg-V/Mo oxides*, J. Catal., 223 (2004) 419-431.
33. D. Wang, Z. Zou, J. Ye, *A novel series of photocatalysts $M_{2.5}VMoO_8$ ($M = Mg, Zn$) for O_2 evolution under visible light irradiation*, Catal. Today, 93-95 (2004) 891-894.
34. G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, A. Blonska-Tabero, *Competition of magnetic interactions in $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ studied by EPR*, Rev. Adv. Mater. Sci., 14 (2007) 119-124.
35. H. B. Yahia, E. Gaudin, C. Feral-Martin, J. Darriet, *Structural study of the $NaCdVO_4$ - $Cd_3V_2O_8$ and CdO - V_2O_5 sections of the ternary system Na_2O - CdO - V_2O_5* , J. Solid State Chem., 183 (2010) 776-783.
36. C. S. Lim, *Microwave-assisted solvothermal synthesis and characterization of $M_3V_2O_8$ ($M = Ca, Cd$) nanoparticles*, Asian J. Chem., 25 (2013) 3207-3210.
37. X. Wang, D. A. Vander Griend, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Site-specific vanadates $Co_4Fe_{3.33}(VO_4)_6$ and $Mn_3Fe_4(VO_4)_6$* , Inorg. Chem., 39 (2000) 136-140.
38. M. Kurzawa, A. Blonska-Tabero, *The synthesis and selected properties of new compounds: $Mg_3Fe_4(VO_4)_6$ and $Zn_3Fe_4(VO_4)_6$* , Mater. Res. Bull., 37 (2002) 849-858.
39. M. Kurzawa, M. Bosacka, I. Szkoda, *Synthesis and characterization of new bismuth lead vanadate $Pb_2BiV_3O_{11}$* , J. Phase Equilib. Diff., 28 (2007) 412-416.
40. M. Kurzawa, A. Blonska-Tabero, I. Rychlowska-Himmel, P. Tabero, *Reactivity of $FeVO_4$ towards oxides and pyrovanadates(V) of Co and Ni*, Mater. Res. Bull., 36 (2001) 1379-1390.
41. X. Wang, D. A. Vander Griend, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Structure and cation distribution of new ternary vanadates $FeMg_2V_3O_{11}$ and $FeZn_2V_3O_{11}$* , J. Alloys Compd., 298 (2000) 119-124.
42. S. V. Strepetov, V. G. Dobosh, L. L. Surat, A. A. Fotiev, *Fazovye ravnovesiya v sisteme V_2O_5 - Fe_2O_3 - Mn_2O_3 (MnO)*, Zh. Neorg. Khim., 31 (1986) 2435-2437.
43. K. Melghit, *Soft chemistry preparation of lead iron vanadate*, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 18 (2011) 032028
44. T. Tsuchiya, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, *High-pressure synthesis and characterization of a novel perovskite $Pb(Fe_{1/2}V_{1/2})O_3$* , J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009) 102-105.
45. Z. Wu, Y. Zhang, K. Ma, Y. Cao, H. Lin, Y. Jia, J. Chen, H. Li, *Strong visible-light photovoltaic effect in multiferroic $Pb(Fe_{1/2}V_{1/2})O_3$ bulk ceramics*, Phys. Status Solidi, 8 (2014) 36-39.
46. S. Briceño, H. Del Castillo, V. Sagredo, W. Bramer-Escamilla, P. Silva, *Structural, catalytic and magnetic properties of $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$* , Appl. Surf. Sci., 263 (2012) 100-103.
47. H. Liu, J. Yuan, Z. Jiang, W. Shangguan, H. Einaga, Y. Teraoka, *Roles of Bi, M and VO_4 tetrahedron in photocatalytic properties of novel $Bi_{0.5}M_{0.5}VO_4$ ($M = La, Eu, Sm$ and Y) solid solutions for overall water splitting*, J. Solid State Chem., 186 (2012) 70-75.
48. R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. A 32 (1976) 751-767.
49. P. A. Chernavskii, J.-A. Dalmon, N. S. Perov, A. Y. Khodakov, *Magnetic characterization of Fischer-Tropsch*

catalysts, Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP, 64 (2009) 25-48.

50. R. J. H. Voorhoeve, *Experimental relationships between catalysis and magnetism*, AIP Conf. Proc., 18 (1974) 19-32.

51. Z. Sarbak, *Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2005.

52. J.-A. Dalmon, *Magnetic measurements and catalysis*, in: *Catalyst characterization, Physical techniques for solid materials*, Plenum Press, New York, 1994 (Chapter 21).

53. N. Guskos, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, A. Blonska-Tabero, M. Kurzawa, M. Bosacka, *Magnetic resonance study of $M_3Fe_4V_6O_{24}$ ($M = Mg, Zn, Mn, Cu, Co$) compounds*, Mater. Sci.-Poland, 23 (2005) 923-928.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Prace naukowo-badawcze rozpoczęłam w trakcie wykonywania pracy magisterskiej pt.: „Wolnorodnikowa addycja N-acetyloamin cyklicznych do eteru fenylowinylowego”. Otrzymane wyniki badań stanowiły treść komunikatu konferencyjnego (Załącznik 3, p.III.B.1.). Swoje zainteresowania naukowe skierowałam jednak w stronę chemii nieorganicznej, a w szczególności chemii i fizykochemii ciała stałego. Bezpośrednio po ukończeniu studiów zostałam zatrudniona w Katedrze Chemii Nieorganicznej (obecnie Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej), w której pracuję do dzisiaj. Doświadczenie w prowadzeniu badań naukowych zdobywałam w początkowym okresie pod kierunkiem pani prof. Jadwigi Walczak, prowadząc badania równowag fazowych ustalających się w układzie $V_2O_5-Fe_2WO_6$. Otrzymane wyniki stanowią treść jednego artykułu (Załącznik 3, p.II.A.1.) i jednego komunikatu konferencyjnego (Załącznik 3, p.III.B.2.). Przed przystąpieniem do badań ściśle związanych z pracą doktorską odbyłam półroczny staż naukowy w ramach stypendium DAAD na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie, w zespole pana prof. Heinricha Oppermanna. Realizowana tam tematyka i metodyka badawcza była dla mnie całkowicie nowa, bo dotyczyła otrzymywania i badania higroskopijnych chlorków amonu i europu(III), tj. $(NH_4)_3EuCl_6$, $(NH_4)_2EuCl_5$ i $NH_4Eu_2Cl_7$. Przygotowanie próbek wymagało pracy w komorze rękawicowej, syntezy prowadzono w zatopionych ewakuowanych ampułach kwarcowych, a pomiary ciśnienia całkowitego nad badanymi próbkami wykonywano w aparaturze pracującej pod próżnią. Wyniki przeprowadzonych przeze mnie prac doświadczalnych przedstawiono w publikacji (Załącznik 3, p.II.A.2.).

Po odbyciu stażu, rozpoczęłam badania w Katedrze Chemii Nieorganicznej pod kierunkiem pani prof. Marii Kurzawy, obejmujące reaktywność ortowanadanu(V) żelaza(III) wobec wanadanów(V) wybranych metali dwuwartościowych, takich jak Co, Mg, Ni i Zn. W wyniku

przeprowadzonych badań otrzymałam i zbadałam właściwości szeregu faz należących do dwóch rodzin: $M_2FeV_3O_{11}$ ($M = Co, Mg, Ni, Zn$) i $M_3Fe_4V_6O_{24}$ ($M = Co, Mg, Zn$) oraz związku Ni_2FeVO_6 . Cztery spośród wymienionych związków oraz sposoby ich otrzymywania zostały zgłoszone do ochrony patentowej w kraju (Załącznik 3, p.II.C.). Otrzymane wyniki stanowiły przedmiot mojej pracy doktorskiej. Ze względu na obecność jonów paramagnetycznych w otrzymanych związkach, stały się one interesującymi obiektami badań pod kątem właściwości magnetycznych. Badania takie, a także badania strukturalne, rozpoczęto w ramach współpracy z pracownikami Instytutu Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, a także z innymi ośrodkami m.in. ze Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej, w którym zostały wykonane pomiary metodą dyfrakcji neutronów. Równoległe prowadziłam badania reaktywności ortowanadanu(V) chromu(III) wobec pirowanadanu(V) cynku, w wyniku których otrzymano i scharakteryzowano jeszcze jeden nowy związek o wzorze $Zn_2CrV_3O_{11}$.

Większość przeprowadzonych w tym okresie badań była finansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu promotorskiego Nr 7 T09A 130 21, którego byłam wykonawcą. W okresie przed uzyskaniem stopnia doktora, otrzymane wyniki opublikowano w postaci 15 artykułów (Załącznik 3, p.II.A.1-14 i p.II.C.1.) i 24 materiałów konferencyjnych (Załącznik 3, p.III.B.1-23 i p.II.J.1.).

Po uzyskaniu stopnia doktora, równoległe z badaniami wchodzącymi w zakres rozprawy habilitacyjnej, prowadziłam prace mające głównie na celu szeroką charakterystykę właściwości fizykochemicznych faz otrzymanych w ramach pracy doktorskiej. Badania te wykonywane były zarówno w macierzystej jednostce, jak i w ramach wspomnianej wcześniej współpracy z pracownikami Instytutu Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, która umożliwiła przeprowadzenie badań magnetycznych, dielektrycznych oraz metodą dyfrakcji neutronów. W tym okresie nawiązano także współpracę z pracownikami Laboratorium Chemii Nuklearnej i MTA-ELTE Grupą Badawczą Nuklearnych Metod w Chemii Strukturalnej z Uniwersytetu Eötvös Loránd w Budapeszcie. W ramach tej współpracy wybrane związki zostały zbadane metodą spektroskopii Mössbauera. W tym okresie powstały także cztery prace dotyczące badań $\beta-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ oraz $Cd_4Fe_8V_{10}O_{41}$ (przedstawiciela fazy $Cd_4Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x}$ ($-0,5 < x < 1,5$)) metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Prac tych nie uwzględniłam w cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, ponieważ wybrałam do niego tylko te artykuły, w których zestawiono wyniki badań metodą EPR z wynikami pomiarów magnetyzacji, co umożliwiło uzyskanie pełniejszej charakterystyki oddziaływań magnetycznych w badanych fazach.

Część badań wykonywanych po uzyskaniu stopnia doktora była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego Nr 3 T09A 096 29 (nr umowy 1311/T09/2005/29), realizowanego w macierzystym Zakładzie, w którym byłam głównym wykonawcą. W okresie tym, wyniki przeprowadzonych badań opublikowano w postaci 40 artykułów (w tym siedem jednoautorskich) (Załącznik 3, p.I.B.1-14 i p.II.A.15-39 oraz p.II.C.2.) i 43 materiałów konferencyjnych (Załącznik 3, p.III.B.24-65 i p.II.J.2.) oraz zgłoszono do ochrony patentowej w kraju (Załącznik 3, p.I.B.15-17 i p.II.C.).

Mój obecny całkowity dorobek naukowy obejmuje:

- 55 artykułów (53 z IF), w tym:

15 przed uzyskaniem stopnia doktora

40 po uzyskaniu stopnia doktora

- 67 materiałów konferencyjnych, w tym:

24 przed uzyskaniem stopnia doktora

43 po uzyskaniu stopnia doktora

- 7 udzielonych patentów po uzyskaniu stopnia doktora (w tym dwa, które zgłoszono przed uzyskaniem stopnia doktora)

- 3 zgłoszenia patentowe po uzyskaniu stopnia doktora

Szczegółowy wykaz wszystkich wymienionych publikacji zamieściłam w Załączniku 3.

Za twórcze osiągnięcia naukowe otrzymałam 11 Indywidualnych i 2 Zespołowe Nagrody JM Rektora macierzystej Uczelni oraz Medal Szczecińskiego Towarzystwa Naukowego za badania naukowe w dziedzinie fizykochemii ciała stałego (Załącznik 3).

W ramach mojej działalności naukowej zrecenzowałam kilkanaście artykułów naukowych na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się w bazie Journal Citation Reports, takich jak: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Alloys and Compounds, Materials Science in Semiconductor Processing, Recent Patents on Nanotechnology, Arabian Journal of Chemistry (Załącznik 3).

Działalność dydaktyczna

W trakcie mojego dotychczasowego zatrudnienia w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (od 1.01.2009 następcą prawnym Politechniki Szczecińskiej) prowadziłam zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej zarówno studiów stacjonarnych, jak i niestacjonarnych, a także studiów doktoranckich oraz studiów podyplomowych z chemii dla nauczycieli. Zajęcia prowadziłam w formie wykładów, ćwiczeń audytoryjnych oraz ćwiczeń laboratoryjnych. Szczegółowy wykaz rodzaju przeprowadzonych zajęć przedstawiłam w Załączniku 3.

W trakcie zatrudnienia na stanowisku adiunkta moje roczne pensum wynosi 240 godzin dydaktycznych.

Ponadto byłam opiekunem pięciu prac magisterskich i jednej pracy inżynierskiej, wykonanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej (Załącznik 3).

Inna działalność

W ramach promocji Wydziału kilka razy w roku prowadzę zajęcia laboratoryjne z analizy jakościowej dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych i gimnazjalnych.

Dwa razy w roku oceniam prace uczestników I i II etapu Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej z Okręgu Szczecińskiego.

Brałam również udział w organizowaniu i przeprowadzeniu pokazu doświadczeń w ramach „Nocy Naukowca”, „Dni Otwartych ZUT” oraz „Dni Ziemi”.

Szczegóły mojej działalności organizacyjnej, zarówno na rzecz macierzystego Wydziału, jak i Zakładu Chemii Nieorganicznej, przedstawiłam w Załączniku 3 (punkt Q).

Anne Błońska-Tebera