
„Katalizatory platynowo-srebrne na nośnikach
krzemionkowych i metalokrzemianowych –
preparatyka, charakterystyka
i zastosowanie w reakcjach utleniania.”

Bimetallic platinum-silver catalysts based on silica
and metalosilicate supports – preparation,
characterization and application in oxidation processes

Joanna Wiśniewska

Promotor pracy doktorskiej: prof. dr hab. Maria Ziółek

Praca została wykonana w Zakładzie Katalizy
Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu



Poznań 2017

Składam serdeczne podziękowania **Pani prof. dr hab. Marii Ziólek** za możliwość realizacji pracy doktorskiej pod jej kierownictwem, za każdą cenną poradę, liczne wskazówki merytoryczne, wyrozumiałość, cierpliwość i niezwykłą życzliwość.

Serdeczne podziękowania składam koleżankom i kolegom z Zakładu Katalizy Heterogenicznej: Izie, Ani, Kasi, Magdzie, Dorocie, Ivecie, Panu Piotrowi, Maciejowi, Tomkowi, Piotrowi i Łukaszowi za wspianą atmosferę pracy, bezinteresowną pomoc, cierpliwość oraz wsparcie w trudnych momentach, nie tylko naukowych.

I thank **Prof. Marco Daturi** for the support and help during my research placement in LCS ENSICAEN in Caen in France and **the Erasmus+ Programme** for the financial support

I thank **Prof. Chia-Min Yang and his research group** for the support during my stay in National Tsing Hua University and **EUROASIACAT Erasmus Mundus** for the financial support.

Dziękuję **Narodowemu Centrum Nauki z siedzibą w Krakowie** za wsparcie finansowe badań w ramach projektu Preludium (2015/19/N/ST5/00501)

Dziękuję **Mężowi**, za wiarę we mnie; za okazaną wyrozumiałość i zaufanie, zwłaszcza w trakcie realizacji projektów zagranicznych; dziękuję Ci za cierpliwość i uśmiech, który dodaje sił.

Dziękuję **Rodzicom**, bez których realizacja moich celów i marzeń nie byłaby możliwa. Dziękuję za wspieranie mnie na wybranej drodze oraz za niespotykaną Dobroć i Mądrość z Waszej strony. Wyrazem wdzięczności niech będzie niniejsza praca, którą Wam dedykuję.

SPIS TREŚCI

Spis publikacji składających się na rozprawę doktorską	7
Spis skrótów stosowanych w rozprawie doktorskiej	9
Streszczenie pracy w języku polskim	10
Streszczenie pracy w języku angielskim	13
1. WSTĘP	16
1.1. Przegląd literatury	16
1.1.1. Nanocząstki bimetaliczne – znaczenie w katalizie heterogenicznej	16
1.1.2. Meziporowate pianki komórkowe	17
1.1.3. Katalizatory zawierające srebro i/lub platynę	18
1.1.4. Reakcje utleniania metanolu i propenu	20
1.2. Cel pracy i hipotezy badawcze	24
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	26
2.1. Preparatyka materiałów	26
2.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych – zastosowane techniki analityczne	28
2.3. Warunki reakcji katalitycznych	28
3. WYNIKI I DYSKUSJA	31
3.1. Nośniki – parametry struktury i tekstury	31
3.2. Skład chemiczny materiałów	32
3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag	33
3.3.1. Metoda preparatyki	34
3.3.2. Rodzaj nośnika	36
3.3.3. Ilość wprowadzonych metali	37
3.3.4. Warunki aktywacji materiałów	37
3.4. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania metanolu	39
3.5. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania propenu	43
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	45
5. BIBLIOGRAFIA	49
6. SPIS OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH	56
7. ZAŁĄCZNIKI – PUBLIKACJE WCHODZĄCE W ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	59

SPIS PUBLIKACJI SKŁADAJĄCYCH SIĘ NA ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

- I. Joanna Czaplińska*, Piotr Decyk, Maria Ziółek, *Surface properties and catalytic performance of Pt-Ag supported on silica – the effect of preparation methods*. Applied Catalysis A: General 504 (2015) 361–372; IF_{pięcioletni} = 4.403.

*Nazwisko panięskie autorki pracy doktorskiej.

Udział doktorantki w powstaniu pracy obejmował:

modyfikacje komercyjnej krzemionki amorficznej platyną i/lub srebrem; poddanie ich charakterystyce z zastosowaniem technik analitycznych: ICP-OES, analizy elementarnej, XRD, TEM, adsorpcji i desorpcji azotu, spektroskopii: UV-vis, XPS; przeprowadzenie testów katalitycznych (reakcji utleniania metanolu); opracowanie wyników i ich interpretacja oraz współdziałanie w pisaniu publikacji. Badania wykonano na uczelni macierzystej.

- II. Joanna Wiśniewska, Maria Ziółek, Marco Daturi, Nancy Artioli, *The effect of niobium and tantalum on physicochemical and catalytic properties of silver and platinum catalysts based on MCF mesoporous cellular foams*. Journal of Catalysis 336 (2016) 58–75; IF_{pięcioletni} = 7.482.

Udział doktorantki w powstaniu pracy obejmował:

preparatykę mezoporowatych pianek komórkowych krzemionkowych MCF i metalokrzemianowych NbMCF i TaMCF; modyfikacje funkcjonalizowanych nośników platyną i/lub srebrem; poddanie ich charakterystyce z zastosowaniem technik analitycznych: ICP-OES, analizy elementarnej, XRF, XRD, TEM, adsorpcji i desorpcji azotu, spektroskopii UV-vis, XPS (badania przeprowadzone na uczelni macierzystej); spektroskopii FTIR *in situ* połączonej z adsorpcją cząsteczek sond: CO, metanolu (w Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) ENSICAEN Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen we Francji); przeprowadzenie testów katalitycznych (reakcji utleniania metanolu) na dwóch różnych układach reakcyjnych: tradycyjnym reaktorze przepływowym oraz układzie *operando* (w Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) ENSICAEN Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen we Francji); opracowanie wyników i ich interpretacja oraz współdziałanie w pisaniu publikacji.

- III. Joanna Wiśniewska, Maria Ziółek, *Formation of Pt-Ag alloy on different silicas – surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol*. RSC Advances 7 (2017), 9534–9544; IF_{pięcioletni} = 3.289.

Udział doktorantki w powstaniu pracy obejmował:

preparatykę mezoporowatych pianek komórkowych MCF, NbMCF i modyfikacje otrzymanych nośników oraz komercyjnej krzemionki amorficznej różnymi ilościami platyny i/lub srebra; poddanie ich charakterystyce z zastosowaniem technik analitycznych: ICP-OES, analizy elementarnej, XRF, XRD, TEM, adsorpcji i desorpcji azotu, spektroskopii UV-vis, XPS; przeprowadzenie testów katalitycznych (reakcji utleniania metanolu); opracowanie wyników i ich interpretacja oraz współudział w pisaniu publikacji. Badania wykonano na uczelni macierzystej.

- IV. Joanna Wiśniewska, Chia-Min Yang, Maria Ziółek, *Changes in bimetallic silver - platinum catalysts upon activation and propene oxidation studied by X-ray absorption spectroscopy*, praca wysłana do Physical Chemistry Chemical Physics; IF_{pięcioletni} = 4.449.

Udział doktorantki w powstaniu pracy obejmował:

charakterystykę materiałów przygotowanych na uczelni macierzystej, przeprowadzenie testów katalitycznych w reakcji utleniania propenu (na Wydziale Chemii w National Tsing Hua University w Hsinchu, na Tajwanie), wykonanie analizy spektroskopowej absorpcji promieniowania X (XAS) (w National Synchrotron Radiation Research Center, w Hsinchu, na Tajwanie); opracowanie wyników i napisanie pierwszej wersji publikacji.

SPIS SKRÓTÓW STOSOWANYCH W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

APTMS	3-aminopropylotrimetoksylan
EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (z ang. <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FTIR in situ	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera <i>in situ</i> (z ang. <i>Fourier Transform Infrared in situ spectroscopy</i>)
FTIR-MS operando	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera połączona z spektrometrią mas w układzie <i>operando</i> (z ang. <i>Fourier Transform Infrared-Mass Spectrometry operando</i>)
ICP-OES	spektrometria z indukcyjnie sprzężoną plazmą (z ang. <i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i>)
MCF	krzemionkowa mezoporowata pianka komórkowa (z ang. <i>Mesostructured Cellular Foam</i>)
MPTMS	3-merkaptopropylotrimetoksylan
OMS	uporządkowane krzemionkowe materiały mezoporowate (z ang. <i>Ordered Mesoporous Structures</i>)
SBA-15	rodzaj krzemionkowego mezoporowatego sita molekularnego z heksagonalnym uporządkowaniem porów
SMSI	silne oddziaływania metal-nośnik (z ang. <i>Strong Metal-Support Interactions</i>)
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa (z ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF	liczba cząsteczek substratu reagująca na jednym centrum aktywnym w ciągu jednej sekundy (z ang. <i>Turnover Frequency</i>)
UV-Vis	spektroskopia w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (z ang. <i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i>)
XAS	spektroskopia absorpcji promieniowania X (z ang. <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XPS	spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (z ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	dyfrakcja promieniowania X (z ang. <i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	fluorescencja rentgenowska (z ang. <i>X-ray Fluorescence</i>)

STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM

Celem badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej była synteza bimetalicznych katalizatorów platynowo-srebrowych, bazujących na krzemionce (komercyjnej amorficznej i mezoporowatej piance komórkowej MCF) oraz metalokrzemianowych piankach komórkowych NbMCF i TaMCF, aktywnych w wybranych procesach utleniania oraz ich szczegółowa charakterystyka. Synteza układów bimetalicznych miała na celu wygenerowanie synergetycznych oddziaływań pomiędzy fazami aktywnymi (Pt i Ag) oraz fazami aktywnymi a nośnikiem (Pt, Ag – Nb/Ta), mających wpływ na aktywność katalityczną i selektywność w procesie utleniania metanolu i propenu. Materiały poddano szczegółowej charakterystyce przy użyciu standardowych oraz zaawansowanych technik analitycznych a ich aktywność katalityczną testowano w reakcjach utleniania metanolu i propenu, przeprowadzonych w fazie gazowej. Celem było wyznaczenie korelacji między właściwościami katalitycznymi układów platynowo-srebrowych a ich właściwościami fizykochemicznymi.

Platyna i srebro znane są jako efektywne katalizatory procesów utleniania, ale nadal niewiele jest danych na temat właściwości bimetalicznych nanocząstek platynowo-srebrowych. Hipoteza niniejszej pracy, wysunięta w oparciu o doniesienia literaturowe zakładała, iż synergiczne oddziaływanie między platyną i srebrem zapewni wysoką aktywność i selektywność w wybranych reakcjach utleniania. Przedmiot badań wpisuje się w zapotrzebowanie na nowe, skuteczne katalizatory reakcji niskotemperaturowego selektywnego lub całkowitego utleniania związków chemicznych.

Nowością w przedłożonej pracy było zastosowanie mezoporowatych krzemionkowych i metalokrzemianowych pianek komórkowych (MCF, NbMCF, TaMCF) jako nośników dla platynowo-srebrowych faz aktywnych. Nośniki te reprezentują relatywnie nową klasę materiałów posiadających trójwymiarową strukturę, wysoką powierzchnię właściwą oraz duże rozmiary porów. Właściwości te zadecydowały o ich wyborze na nośniki dla platyny i/lub srebra. Wbudowanie niobu lub tantalu w strukturę nośnika miało na celu wygenerowanie efektu promotującego aktywność i stabilność otrzymanych katalizatorów platynowo-srebrowych.

Mezoporowate pianki komórkowe otrzymano w wyniku hydrotermalnej syntezy, z użyciem organicznej matrycy (Pluronic-u 123) oraz środka spęczniającego (1,3,5-trimetylobenzenu - TMB). Matrycę organiczną usunięto w wyniku kalcynacji w wysokiej temperaturze. W celach porównawczych stosowano także komercyjną krzemionkę amorficzną (Ultrasil). Kolejnym etapem była funkcjonalizacja powierzchni nośników organosilanem: 3-aminopropytrimetoksylanem (APTMS) lub 3-merkapropropylotrimetoksylanem (MPTMS) oraz modyfikacja nośników platyną i/lub srebrem metodą „zakotwiczenia” (graftingu).

Znaczą część pracy stanowiła wnikliwa charakterystyka otrzymanych materiałów w celu wyznaczenia wpływu: sposobu preparatyki, rodzaju nośnika, ilości metali, warunków aktywacji na typ tworzonych cząstek bimetalicznych, stopień utlenienia platyny i srebra, ich lokalizację oraz dyspersję. Skład chemiczny otrzymanych materiałów wyznaczono w oparciu o emisyjną optyczną spektrometrię z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES), fluorescencję rentgenowską (XRF), analizę elementarną oraz spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Parametry struktury i tekstury uzyskano przez adsorpcję/desorpcję azotu, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję promieniowania X (XRD) oraz spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Lokalna geometria metali oraz struktura elektronowa została określona przy wykorzystaniu spektroskopii: w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis), fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS), FTIR *in situ* z adsorpcją i desorpcją cząsteczek sond (CO, metanolu) oraz spektroskopii absorpcji promieniowa X (XAS). Katalizatory testowano w procesie utleniania metanolu i propenu prowadzonych w fazie gazowej, z wykorzystaniem klasycznego przepływowego reaktora ze stałym złożem. Część materiałów przebadano także w reakcji utleniania metanolu prowadzonej w układzie FTIR-MS *operando*.

Zgodnie z przewidywaniami, większa powierzchnia właściwa mezoporowatych pianek komórkowych MCF, NbMCF i TaMCF sprzyjała większej efektywności wprowadzania metali oraz dyspersji platyny i srebra. Silne oddziaływania między fazami aktywnymi (Pt, Ag) a metalami z nośnika (Nb, Ta) prowadziły do redukcji niobu, utleniania metalicznego srebra oraz większej stabilności układów platynowo-srebrowych. Zakotwiczenie metali przez grupy tiolowe z MPTMS również zwiększało dyspersję faz aktywnych.

Najważniejszymi czynnikami decydującymi o stopniach utlenienia platyny i srebra oraz rodzaju struktury bimetalicznej były: stosunek molowy Ag/Pt, rodzaj organosilanu użytego do funkcjonalizacji nośnika oraz metoda osadzania metali. W otrzymanych katalizatorach bimetalicznych, platyna i srebro występowały w postaci krystalitów metalicznych: Ag^0 , Pt^0 , tlenków: Ag_2O , Pt_xO_y a także nanocząstek bimetalicznych. Udział poszczególnych form metali ściśle zależał od warunków obróbki katalizatora po syntezie (suszenie, kalcynacja, aktywacja). Niezależnie od warunków posyntezy obróbki, występowały wszystkie w/w formy metali, ale w różnych ilościach. Można było wnioskować jedynie o większej lub mniejszej zawartości poszczególnych form. Nadmiar srebra w stosunku do platyny był warunkiem koniecznym dla tworzenia bimetalicznych cząstek Pt-Ag. Struktura stopu powstawała, gdy molowy stosunek Ag/Pt w materiale wynosił 2,5 lub więcej. Przy mniejszym nadmiarze srebra (molowy stosunek Ag/Pt równy około 2,0) cząstki bimetaliczne miały charakter struktur posegregowanych. Aktywacja prowadziła do częściowej (w przepływie argonu) lub całkowitej

(w przepływie wodoru) segregacji cząstek bimetalicznych oraz redukcji srebra kationowego do postaci metalicznej.

Monometaliczne katalizatory platynowe wykazywały wysoką aktywność w niskotemperaturowym całkowitym utlenianiu metanolu. Katalizatory srebrne były aktywne dopiero w wyższych temperaturach (powyżej 473 K) ale też bardziej selektywne do formaldehydu i mrówczanu metylu. Połączenie srebra z platyną skutkowało otrzymaniem katalizatorów wysoce aktywnych w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu. Selektywność katalizatorów zależała od dominującej formy cząstek bimetalicznych. Cząstki stopu faworyzowały tworzenie mrówczanu metylu, struktura posegregowana – aldehydu mrówkowego. Dominacja oddzielnych cząstek platyny i srebra prowadziła do całkowitego utleniania substratu.

Najbardziej aktywne katalizatory, wykazujące wysoką selektywność do mrówczanu metylu zawierały bimetaliczne cząstki stopu platynowo-srebrnego, otrzymane metodą jednoczesnego osadzania metali na krzemionce (komercyjnej amorficznej lub mezoporowatej) przez grupy tiolowe z MPTMS. Zaledwie w 373 K uzyskano całkowite przereagowanie metanolu z selektywnością do mrówczanu metylu w zakresie 59 – 84 %. Obecność struktury posegregowanej/heterostruktury sprzyjała utlenianiu metanolu do aldehydu mrówkowego (53% selektywności przy 85% konwersji metanolu w 473 K dla PtAg/MCF-M, M=MPTMS).

Bimetaliczne katalizatory platynowo-srebrne, aktywne i selektywne w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu, wykazały niższą aktywność w procesie utleniania propenu. Mimo to analiza obecnych form faz aktywnych oraz cząstek bimetalicznych w warunkach aktywacji i reakcji utleniania propenu pozwoliła lepiej zrozumieć zmiany zachodzące w układach platynowo-srebrnych w trakcie aktywacji i kontakcie z reagentami. Uzyskane informacje potwierdziły podatność krystalitów srebra na zmianę stopni utlenienia oraz ich mobilność w cząstkach bimetalicznych.

Podsumowując, rodzaj nośnika, droga preparatyki, zawartość platyny i srebra oraz warunki aktywacji determinują rodzaj utworzonych centrów aktywnych i typ bimetalicznych nanocząstek w katalizatorach platynowo-srebrnych. Struktura układów bimetalicznych i stopnie utlenienia faz aktywnych wpływają z kolei na aktywność i selektywność w reakcjach utleniania metanolu i propenu. Odpowiednio dobrane czynniki wymienione powyżej prowadziły do otrzymania katalizatorów aktywnych i selektywnych w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu do mrówczanu metylu. Kierunkiem dalszych badań powinno być zwiększenie stabilizacji układów platynowo-srebrnych, umożliwiające większą kontrolę nad aktywnością i selektywnością katalizatorów w procesie utleniania metanolu do pożądaných produktów.

STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU ANGIELSKIM

The aim of the studies performed within the Ph.D. thesis was the synthesis and characterization of new bimetallic Pt-Ag catalysts supported on different silicas (commercial amorphous SiO₂, Mesostructured Cellular Foams MCF) and mesoporous metalosilicates (NbMCF, TaMCF), active in selected oxidation processes. The idea was to enhance the catalyst effectiveness by employing the synergistic interactions between the active phases (Pt and Ag) or the active phases and metals incorporated into the support structure. The materials prepared were characterized using classical and modern analytical techniques and tested in the oxidation of methanol and propene, performed in the gas phase. Correlations between the physicochemical properties of catalysts and their catalytic behaviour were checked.

Nowadays, platinum and silver severally are efficiently applied in the oxidation processes, however little has been known about the properties of bimetallic Pt-Ag nanoparticles. It was expected that the new bimetallic Pt-Ag structure would exhibit superior activity in selected oxidation reactions. It was predictable that different forms, location, amounts and the dispersion of platinum and silver would influence the catalytic activity in selected oxidation processes. Investigation of these issues falls within the current interest in the synthesis and modification of bimetallic catalysts which are thermally and chemically stable, show red-ox properties and are active in selective or total oxidation of methanol and propene.

One of the innovations in this dissertation was the use of Mesostructure Cellular Foams MCF, NbMCF and TaMCF as supports for the active phases. Mesoporous supports were obtained by hydrothermal synthesis using the organic template-Pluronic 123 and swelling agent - 1,3,5-trimethylbenzene (TMB). The organic matrix was removed by calcination at high temperature. As reference material, the commercial amorphous silica (SiO₂, Ultrasil) was used. The next step was functionalization of supports by organosilane: 3-aminopropyltrimetoxysilane (APTMS) or 3-mercaptopropyltrimetoxysilane (MPTMS) and then, modification of the support with platinum and/or silver precursors by the grafting method.

The studies performed were focused on the effect of preparation route, type of support, metals amounts and activation conditions on the type of bimetallic particles, oxidation state, location and dispersion of platinum and silver. A significant part of this work was the characterization of the above-mentioned catalysts features. The chemical composition was determined by the optical emission spectrometry with inductively coupled plasma analysis (ICP-OES), X-ray fluorescence (XRF), elementary analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The structural and textural parameters were determined using: N₂ adsorption/desorption, transmission electron microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR). Local geometry and electronic structure of metals were determined

using UV-Vis and XP spectroscopy, FT-IR study combined with adsorption and desorption of probe molecules (methanol, CO) and X-ray Absorption Spectroscopy. All samples were tested in propene and methanol oxidation reactions performed in the gas phase with the use of fixed-bed flow reactor. Some catalysts were tested in methanol oxidation with the use of FTIR-MS *operando* system.

As expected, the higher surface area of mesoporous silica MCF contributes to more efficient loading of metals on the support and higher dispersion of active phases. These features were even better with the use of NbMCF and TaMCF. Strong interaction between active phases (Pt, Ag) and support metals (Nb, Ta) led to reduction of Nb⁺⁵ and oxidation of silver. Analogous interaction was also concluded for tantalum, but it was much weaker than that with niobium. It was also evidenced that metals dispersion was improved on the supports functionalized with MPTMS.

The most important parameters determining the state of active phases and type of bimetallic Pt-Ag structure were: silver to platinum molar ratio, nature of organosilane used for functionalization of support and the method of modification. Metallic platinum and silver, metal oxides and cationic species were formed in calcined samples. The contribution of each species strongly depended on the pre-treatment conditions (drying, calcination, activation) of materials. The excess of silver in relation to platinum was necessary for formation of Pt-Ag bimetallic particles. It was proved that Pt-Ag alloy was formed if the Ag/Pt molar ratio took a value of 2.5 or higher. If this value was around 2.0, the ensemble type of Pt-Ag particles were formed. For most of bimetallic materials, the activation in argon or hydrogen flow caused partial segregation of alloy or ensemble type structures and reduction of silver oxide to metallic one.

The presence of different metallic species and bimetallic structures had impact on the activity and selectivity in methanol oxidation. The activity of all monometallic platinum containing samples was the highest, but the catalysts were not selective, whereas monometallic silver catalysts were not active in methanol oxidation at low temperatures. At higher temperatures (above 473 K) they were more active and selective mainly to formaldehyde (FA) and methyl formate (MF). If silver was loaded together with platinum, the activity was enhanced and selectivity was turned towards the products characteristic of the silver catalysed reaction. To produce methyl formate, the most desired bimetallic structure was Pt-Ag alloy, with a high excess of silver in relation to platinum.

The most active catalysts, highly selective to methyl formate contained bimetallic alloy nanoparticles, obtained by simultaneously anchoring of metals on silica (commercial amorphous or mesoporous) by thiol groups from MPTMS. They displayed 100% methanol conversion and 59 – 84 % selectivity to methyl formate at only 373 K. Ensemble-type structure or heterostructure were the types of bimetallic nanoparticles which led to selective oxidation of methanol to

formaldehyde or total oxidation of methanol. The highest selectivity to formaldehyde (53 %) at 85 % methanol conversion was obtained on PtAg/MCF-M (M=MPTMS) at 473 K.

Bimetallic Pt-Ag catalysts, active and selective in the low-temperature methanol oxidation were not very active and selective in the oxidation of propene. However, the study of changes in mono and bimetallic silver - platinum catalysts activated in nitrogen and applied in oxidation of propene, revealed the significance of chemisorption of oxygen on metallic silver nanoparticles in the reaction pathway to acrolein. It also confirmed easy changes in the silver oxidation states and dispersion, depending on the treatment conditions, which should be taken into account in characterization of Pt-Ag bimetallic catalysts.

Summarizing, the type of support, preparation route, amounts of active phases, and pre-treatment conditions determined the kind of active species and bimetallic Pt-Ag nanostructure, which affect the activity and selectivity in the oxidation processes of methanol and propene. Proper combination of these features leads to obtaining a few active and selective catalysts, however still their stability has to be improved.

1.1. Przegląd literatury

1. WSTĘP

Opublikowane artykuły składające się na niniejszą pracę doktorską wpisują się w zapotrzebowanie na nowe, aktywne i selektywne katalizatory stosowane w przemysłowych procesach utleniania. Przemysł chemiczny zgodnie z zasadami *Zielonej Chemii* ma za zadanie stosować i poszukiwać katalizatory wykazujące wysoką aktywność w niskich temperaturach, najlepiej w warunkach nie wymagających dużych nakładów energii. Wybór układu platynowo-srebrowego podyktowany był unikatowymi właściwościami każdego z metali, mających zastosowanie w procesach utleniania prowadzonych na skalę przemysłową. Dla uzyskania wysoce zdyspergowanych nanocząstek platynowo-srebrowych poszukiwano nośnika o wysokiej powierzchni właściwej i dużej objętości porów. Mezoporowate pianki komórkowe bardzo dobrze spełniały te kryteria.

1.1. Przegląd literatury

1.1.1. Nanocząstki bimetaliczne – znaczenie w katalizie heterogenicznej

Badania teoretyczne i eksperymentalne dowodzą, iż nanocząstki bi- a także polimetaliczne osadzone na nośnikach nieorganicznych wykazują lepsze właściwości katalityczne, wyższą odporność na zatrucie i spiekanie, a przez to także dłuższy czas życia w stosunku do odpowiedników monometalicznych [1–3]. Jako główną przyczynę poprawy właściwości cząstek bimetalicznych podaje się synergistyczne oddziaływanie między metalami [1,2,4,5]. Nie bez znaczenia jest także rozmiar cząstek fazy aktywnej [2,4,6,7]. W celu uzyskania wysokiej dyspersji układów bimetalicznych, nanocząstki osadza się na powierzchni tlenków nieorganicznych takich jak krzemionka, tlenek glinu, tlenek żelaza(III) czy tlenek ceru [8–12]. Warto pamiętać, iż właściwości metali w skali „makro” często różnią się od cech charakterystycznych dla tego samego metalu, lecz otrzymanego w formie nanocząstek. Przykładowo, platyna i srebro nie tworzą stopów w skali „makro”, natomiast możliwe jest utworzenie nanostopów [13].

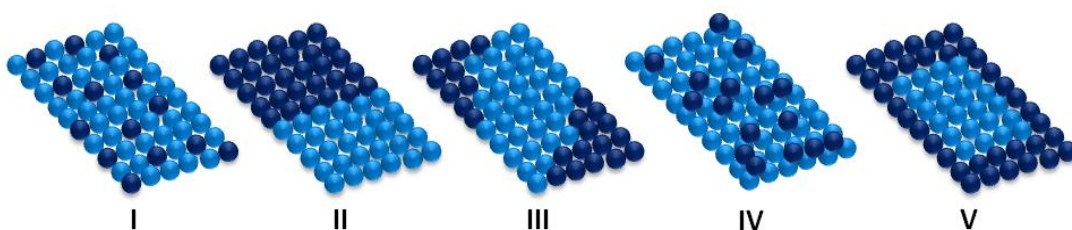
Struktura cząstek bimetalicznych, silnie determinująca ich właściwości katalityczne zależy między innymi od właściwości chemicznych i ilości metali, oddziaływań metalu z nośnikiem, warunków aktywacji. Najczęściej rozpatrywane struktury to: stop, rdzeń-powłoka (z *ang.* *core-shell*), heterostruktura oraz struktura posegregowana (Rys. 1.) [1–3,14–17].

Pomimo wysokich cen metali szlachetnych, wśród układów bimetalicznych, największym zainteresowaniem cieszą się katalizatory zawierające platynę, złoto oraz pallad. Tworzenie układów bimetalicznych oraz nanoszenie metali na nośniki nieorganiczne zapewnia wysoką dyspersję faz aktywnych i zarazem daje możliwość redukcji ilości osadzanych metali, maksymalnie redukując koszty katalizatorów do minimum.

1.1. Przegląd literatury

Liczne badania wskazują na pozytywny synergistyczny efekt w katalizatorach zawierających cząstki: Au-Ag [5,18–20], Au-Pt [21–24], Pt-Cu [12,25,26], Pt-Re [27], Ag-Cu [28–30]. Bimetaliczne cząstki wykazują lepsze właściwości katalityczne od odpowiedników monometalicznych między innymi w reakcjach: niskotemperaturowego utleniania CO [5,19,21,31,32] i metanolu [20,24,27,30], utleniania glukozy [18], selektywnej redukcji tlenków azotu [33].

Układy bi- oraz polimetaliczne znajdują także zastosowanie w autotermicznym, utleniającym reformingu parowym (ATR/OSR), w którym otrzymuje się wodór oraz w reformingu w fazie wodnej (APR) stosowanym w syntezie metanolu lub innych ciekłych paliw [1].



Rys. 1. Przykłady nanostruktur bimetalicznych: I- stop, II- heterostruktura, III- struktura posegregowana, IV- nieuporządkowane ugrupowania atomów, V rdzeń-powłoka (z ang. core-shell) (na podstawie danych i rysunku z [1])

1.1.2. Mezoporowate pianki komórkowe

Jednym z najważniejszych składowych elementów przy projektowaniu katalizatora jest wybór nośnika [34]. Zapewnia on wysoką dyspersję oraz stabilność metalicznych faz aktywnych. Do najbardziej popularnych nośników należą: krzemionka amorficzna i mezoporowata (np. SBA-15), tlenek glinu, tlenki metali (CeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3), sita molekularne: mikroporowate (zeolity) oraz mezoporowate (np. MCM-41)[35].

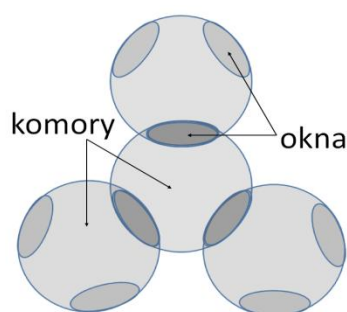
W przypadku tlenków metali, jako bazy dla cząstek metalicznych, kluczowe znaczenie mają silne oddziaływania metal-nośnik (SMSI). Wyjaśniają one na przykład unikatowe właściwości katalizatorów Au/ TiO_2 czy Au/ CeO_2 [34,36,37] w reakcji utleniania tlenku węgla(II). Badania dowodzą, iż powierzchnia na styku metal-nośnik stanowi centrum aktywne, determinujące wysoką katalityczną aktywność katalizatorów metalicznych [34,36,38].

Nośnikami obojętnymi (inertnymi), tzn. nie posiadającymi (poza grupami hydroksylowymi) dodatkowych ugrupowań na swej powierzchni są mezoporowate pianki komórkowe (z ang. *Mesostructured Cellular Foams*), wykorzystane w przedstawionej pracy doktorskiej. Należą one do uporządkowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych (z ang. *OMS- Ordered Mesoporous Structures*) znanych

1.1. Przegląd literatury

od 1992 roku, kiedy to pojawiły się pierwsze prace na temat MCM-41 [39–41]. Ciekawość wśród badaczy wzbudziła ich amorficzność przy uporządkowanym systemie kanałów, co odróżnia je od krystalicznych zeolitów [41]. Już po kilku latach odkryto kolejne sita molekularne z tej grupy, a wśród nich materiał SBA-15 [42] i MCF [43,44].

Mezoporowate pianki komórkowe MCF wyróżnia przede wszystkim unikatowa struktura 3D zawierająca duże komory (24-42 nm) połączone oknami (9-22 nm) (Rys. 2.). Do ich najważniejszych zalet należą: wysoka powierzchnia właściwa ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$), łatwa metoda syntezy, wąski rozkład rozmiarów porów oraz możliwość kontroli wielkości porów i ziaren, wysoka stabilność termiczna, nietoksyczność oraz prostota modyfikacji powierzchni [43–45].



Rys. 2. Schemat przedstawiający strukturę mezoporowatych pianek komórkowych MCF, na podstawie danych i rysunku z [44].

1.1.3. Katalizatory zawierające srebro i/lub platynę

Metalem szlachetnym, bez którego trudno wyobrazić sobie współczesną katalizę jest platyna. Metal ten został odkryty w 1735 roku w Pinto River w Grenadzie w Hiszpanii i był opisany jako biały metal przypominający srebro. Nadano mu nazwę *Platina del Pinto*. Katalityczne własności platyny odkryto około 1820 roku przez H. i E. Davy'ego [46]. Współcześnie, nanocząstki platyny naniesione na różne nośniki znajdują zastosowanie przede wszystkim w reakcjach utleniania: CO [47–50] i lotnych związków organicznych [50–53]; procesach uwodornienia [50,54–56] jak i odwodornienia [50].

Równie ważnym metalem szlachetnym, który zmienił oblicze katalizy jest srebro. Obecnie nanocząstki tego metalu znane są przede wszystkim z przemysłowego zastosowania w reakcjach epoksydacji etenu ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [57,58] oraz selektywnego utleniania metanolu do aldehydu mrówkowego [59,60]. Doniesienia literaturowe wskazują na znacznie więcej możliwych zastosowań nanocząstek srebra. Warto podkreślić znaczenie katalizatorów srebrowych w procesach utleniania amoniaku [61–63], styrenu [64], tlenku węgla(II) [65,66], formaldehydu [67,68]. Rozważa się także aplikację katalizatorów srebrowych $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w procesie selektywnej redukcji

1.1. Przegląd literatury

tlenków azotu węglowodorami (HC-SCR) [69–74] czy też reakcjach uwodornienia grup C=O w obecności wiązań C=C [75].

Warto podkreślić, iż wszystkie wyżej wymienione procesy, katalizowane przez srebro lub platynę, należą do procesów tzw. Zielonej Chemii (*z ang. Green Chemistry*), która jest wyznacznikiem rozwoju współczesnej katalizy. Nieustające badania nad ulepszaniem katalizatorów platynowych czy srebrowych świadczą o ich ogromnym znaczeniu i pokładanych nadziejach. Nie dziwi więc fakt, iż kolejnym kierunkiem badań jest ulepszanie właściwości istniejących katalizatorów platyny i srebra poprzez tworzenie układów bimetalicznych [1,52,75,76].

Dane literaturowe dotyczące układów platynowo-srebrowych opisują przede wszystkim syntezę bimetalicznych cząstek platynowo-srebrowych w fazie ciekłej poprzez jednoczesną lub sekwencyjną redukcję jonów metali. Prekursorami są najczęściej AgNO_3 [77–80], H_2PtCl_6 [77,79–81], K_2PtCl_6 [77,78,82]. Za redukcję odpowiadają hydrazyna [79,81], borowodorek sodu [80], aldehyd mrówkowy [78], cytrynian trisodowy [16]. Pomimo wielu badań, dokładna kontrola składu cząstek Pt-Ag ciągle stanowi wyzwanie. Duża różnica w potencjałach redukcji jak i duży stopień „niemieszalności” obu metali są przyczynami segregacji i przekształcania stopu w strukturę posegregowaną, typu rdzeń-powłoka lub oddzielne cząstki [80,83,84].

Pomimo wspomnianych trudności, dwie grupy badaczy opisały syntezę [85,86] umożliwiającą kontrolę składu cząstek Pt-Ag osadzonych na węglu aktywnym. Opiera się ona na jednoczesnej lub sekwencyjnej redukcji prekursorów metali glikolem etylenowym i następnym osadzaniu na węgiel metodą impregnacji. Autorzy prac podają, iż kluczowe znaczenie ma pH roztworu zawierającego jony metali. Niskie pH (pH=4) prowadzi do otrzymania większych cząstek, szerokiego rozkładu wielkości metali oraz mniejszej efektywności tworzenia stopu. Przyczyną jest silniejsza reakcja między tymi samymi atomami Pt-Pt i Ag-Ag niż reakcja hetero-metaliczna. Wzrastające pH roztworu prowadzi do poprawy wszystkich parametrów i tworzenia stopów o składzie prawie identycznym jak zakładany [85].

W pracy [87] wykazano znaczenie metody syntezy dla tworzonej struktury i właściwości otrzymanego katalizatora platynowo-srebrowego. Fazy aktywne nanoszono na tlenek tytanu techniką fotoosadzania oraz klasyczną impregnacją na mokro. Fotoosadzanie okazało się bardziej efektywną metodą syntezy katalizatora stosowanego w reakcji przekształcania 1,2-dichloroetanu do etylenu. Przyczyną jest odmienna struktura otrzymanych bimetalicznych cząstek Pt-Ag, warunkowana przez metodę syntezy. Fotoosadzanie prowadzi do otrzymania układu rdzeń(Pt)-powłoka(Ag), natomiast klasyczna impregnacja skutkuje otrzymaniem struktury posegregowanej. W wybranej reakcji, struktura rdzeń(Pt)-powłoka(Ag) okazała się bardziej stabilna i selektywna.

1.1. Przegląd literatury

Śladowe ilości platyny (500 ppm) osadzone na srebrze (2% wag.) poprawiały adsorpcję węglowodorów, tym samym ułatwiając redukcję tlenków azotu NO_x w niskich temperaturach [70]. Katalizator PtAg/ Al_2O_3 otrzymany tradycyjną metodą impregnacji wykazywał także znacznie wyższą aktywność od odpowiedników monometalicznych w reakcji utleniania CO w temperaturze pokojowej [88]. Zgodnie z mechanizmem Langmuira-Hinschelwooda, w obecności cząstek stopu platynowo-srebrowego, CO chemisorbuje się na centrum platynowym, natomiast srebro odpowiada za aktywację tlenu. Synergiczne oddziaływanie między platyną i srebrem prowadzi do drastycznego obniżenia energii aktywacji do 8,4 kJ/mol w temperaturze pokojowej z 74,1 kJ/mol-(Pt/ Al_2O_3) i 21,6 kJ/mol (Ag/ Al_2O_3) [88].

M. T. Schaal i współpracownicy jako jedni z nielicznych objęli badaniami układ platynowo-srebrowy na krzemionce [89,90]. Katalizator PtAg/ SiO_2 uzyskano na drodze redukcji jonów AgNO_3 i osadzaniu na komercyjnym Pt/ SiO_2 (BASF). Wyniki obliczeń teoretycznych (DFT) i eksperymentalne dowiodły preferencyjne osadzanie srebra na cząstkach platyny bardziej niż na czystym nośniku. Katalizator testowano w reakcji hydrogenacji 3,4-epoksy-1-butenu. Odnotowano trzykrotny wzrost aktywności po naniesieniu jednej warstwy srebra na Pt/ SiO_2 a obserwowany efekt wyjaśniono obniżeniem energii adsorpcji substratu.

Jedyna praca opisująca nanoszenie platyny i srebra na mezoporowatą krzemionkę SBA-15 pochodzi z roku 2016 i należy do polskiej grupy badaczy z Lublina [91]. Autorzy wykorzystali nietypowe źródła metali, a mianowicie kompleksy amoniowe ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ i $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$). Nośnik SBA-15 modyfikowano kompleksami metali metodą impregnacji. Odnotowano, iż efektywność osadzania platyny wzrasta w obecności kompleksów srebra, które stabilizują pH roztworu. Autorzy rozważali przede wszystkim oddziaływanie nośnika z platyną i srebrem, wykazując możliwe oddziaływania metali z obojętną powierzchnią krzemionki.

1.1.4. Reakcje utleniania metanolu i propenu

Utlenianie metanolu

Jednym z najważniejszych przemysłowych procesów jest katalityczne utlenianie metanolu. Najbardziej pożądanymi produktami tej reakcji są aldehyd mrówkowy oraz mrówczan metylu [92]. Nie bez znaczenia jest także całkowite utlenianie par metanolu, który zaliczany jest do lotnych związków organicznych (z ang. *VOCs-Volatile Organic Compounds*) [52,93]. Związki te uważane są za jedną z głównych składowych zanieczyszczeń powietrza i stanowią zagrożenie dla ludzkiego zdrowia [52,94].

Po raz pierwszy, komercyjne utlenianie metanolu do formaldehydu przeprowadzono w Niemczech, w 1890 roku, wykorzystując katalizator miedziowy. W latach sześćdziesiątych katalizator miedziowy zastąpiono fazą żelazowo-

1.1. Przegląd literatury

molibdenową. Obecnie najbardziej powszechnym obok katalizatora żelazowo-molibdenowego jest metaliczny katalizator srebrowy [95] a dane z 2014 roku donoszą, iż produkcja formaldehydu z metanolu wynosi aż do 46,4 milionów ton rocznie [96]. Aldehyd mrówkowy stosowany jest jako środek konserwujący, dezynfekujący, reagent w wielu syntezach organicznych, ważny przy otrzymywaniu żywic fenolowych. Katalizatorami utleniania metanolu do mrówczanu metylu są układy tlenkowe V-Ti, Sn-Mo, mieszane tlenki bizmutu. Mrówczan metylu wykorzystywany jest w uprawach zbóż i tytoniu jako fumigant, w przemyśle celulozowym jako rozpuszczalnik, w odlewniach w procesie utwardzania żywic [97], a także w syntezach wielu związków organicznych [98,99].

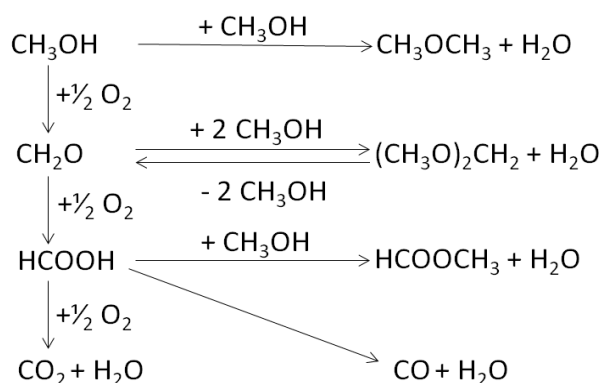
Poza formaldehydem i mrówczanem metylu, innymi pożytecznymi produktami selektywnego utleniania metanolu są dimetoksymetan (metylal) stosowany w perfumerii jako propelent, w przemyśle tworzyw sztucznych, jako ekstrahent w przemyśle spożywczym; oraz eter dimetylowy wykorzystywany w procesach polimeryzacji, czy jako składnik paliwa raketowego.

Reakcja utleniania metanolu poza znaczącym zastosowaniem przemysłowym, jest również bardzo dobrą reakcją testową powierzchniowych centrów kwasowo-zasadowych i redoksowych katalizatorów [92,100]. Kolejne etapy reakcji zachodzące na tlenkach metali, prowadzące do różnych produktów reakcji wyjaśniono przy pomocy mechanizmu grabi (*z ang. rake mechanism*) [101]. Kluczowe znaczenie dla przebiegu reakcji ma pierwszy etap, tzn. dysocjacyjna adsorpcja metanolu na powierzchni katalizatora i tworzenie grup metoksylowych $-OCH_3$ [92,101–103]. Dalsze przekształcenie grup metoksylowych zależy od mocy kwasowo-zasadowej katalizatora oraz natury sąsiadujących centrów aktywnych [92].

Tworzenie formaldehydu uwarunkowane jest obecnością centrów redoksowych lub zasadowych oraz słabych centrów kwasowych. Zwiększona moc centrów kwasowych powoduje „przetrzymanie” powstającego formaldehydu przez silniejszą chemisorpcję (w stałej temperaturze) i przekształcenie go do form dioksymetylenowych. Dalsza reakcja z sąsiadującymi grupami metoksyłowymi lub kolejnymi cząsteczkami metanolu prowadzi do powstania metylalu. W obecności jeszcze silniejszych centrów kwasowych, grupy dioksymetylenowe ulegają utlenieniu na centrach redoksowych do kwasu mrówkowego, który może reagować z kolejną cząsteczką metanolu (tworząc mrówczan metylu) lub utleniać się do tlenków węgla. Możliwa jest także reakcja cząsteczek metanolu między sobą, bez udziału tlenu. Zachodzi ona w obecności silnych centrów kwasowych i słabych centrów zasadowych, a produktem jest wówczas eter dimetylowy. Możliwe drogi reakcji utleniania metanolu przedstawiono na Rys. 3. Wszystkie ścieżki reakcji zaznaczone na schemacie strzałkami poziomymi wymagają udziału centrów kwasowych. Drogi reakcji oznaczone strzałkami pionowymi mają charakter redoksowy, a kolejne reakcje zależą od siły chemisorpcji produktów na centrach kwasowych.

1.1. Przegląd literatury

Obecnie stosowany katalizator srebrowy w reakcji utleniania metanolu do formaldehydu nie jest pozbawiony wad. Wymaga wysokiej temperatury reakcji oraz wysokiego stężenia metanolu. Przemysł chemiczny zgodnie z zasadami Zielonej Chemii ma za zadanie stosować katalizatory wykazujące wysoką aktywność w niskich temperaturach, zatem stworzenie selektywnego katalizatora niskotemperaturowego utleniania metanolu cały czas należy do zadań współczesnej nauki.



Rys. 3. Schemat przedstawiający możliwe drogi utleniania metanolu, na podstawie [92]

Utlenianie propenu

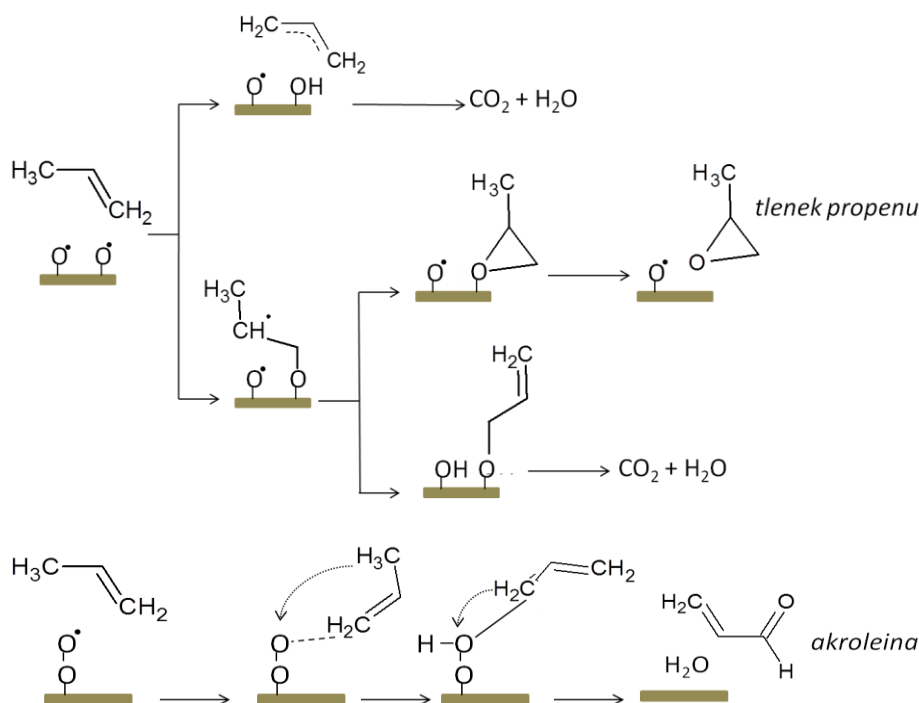
Utlenianie propenu jest kolejnym procesem wzbudzającym ciągłe zainteresowanie w katalizie heterogenicznej. Z jednej strony, selektywna reakcja prowadzi do otrzymania tlenku propenu lub akroleiny (pożądanych produktów przemysłowych), a z drugiej prowadzi się badania nad całkowitym utlenianiem, gdyż (podobnie jak metanol) propen należy do lotnych związków organicznych zanieczyszczających powietrze. Obecnie stosowane metody syntezy tlenku propenu należą do procesów drogich i nieprzyjaznych środowisku. Największe nadzieje pokłada się w reakcji utleniania propenu w obecności tlenu, reakcji analogicznej do epoksydacji etenu [104]. Katalizator srebrowy wykazujący bardzo dobre właściwości w procesie epoksydacji etenu, niestety nie jest równie selektywny w epoksydacji propenu. Mimo to, wśród badanych katalizatorów, duża część badań skupia się na syntezie, charakterystyce i modyfikacjach katalizatorów zawierających srebro jako fazę aktywną [7,105–111]. Mechanizm utleniania propenu na katalizatorze srebrowym przedstawiono na Rys. 4.

Kolejnym ważnym produktem selektywnego utleniania propenu jest akroleina. Opracowanie katalizatora bizmutowo-molibdenowego w 1957 roku przez firmę Standard Oil of Ohio (SOHIO) przyniosło przełom w badaniach [112]. Do dziś stosowany, zapewnia 93-98 % konwersji propenu z selektywnością w zakresie 85-90% i zachowuje swe właściwości przez 10 lat. Proces prowadzi się w reaktorze ze złożem w 330°C i ciśnieniu bliskim atmosferycznemu [113]. Obecnie wiadomo,

1.1. Przegląd literatury

iz modyfikacja katalizatora bizmutowo-molibdenowego dodatkowymi pierwiastkami (Co, Ni, Fe, Cr, Al) tlenkami Bi_2O_3 oraz metali przejściowych prowadzi do jeszcze lepszych właściwości tego materiału [112,114–116]. Reakcja na katalizatorach Bi-Mo zachodzi wg mechanizmu Marsa-van Krevelena, według którego powierzchnia nieustannie ulega redukcji i reutlenianiu [114,117,118]. Kluczową rolę odgrywa tlen strukturalny, stopniowo wymieniany przez tlen z fazy gazowej. Etapem limitującym reakcję jest (podobnie jak w utlenianiu metanolu) pierwszy etap. W tym przypadku jest to oderwanie atomu wodoru od grupy $-\text{CH}_3$ i chemisorpcja propenu na powierzchni w postaci grupy allylowej. Oderwanie kolejnego atomu wodoru prowadzi do powstania akroleiny [116,117].

Wśród badań katalizatorów całkowitego utleniania propenu znaczna część prac poświęcona jest aktywnym nanocząstkom platyny. Badania wpływu rozmiarów krystalitów fazy aktywnej [9] wykazały, że wzrost dyspersji powyżej 0,2 nie miał większego wpływu na aktywność katalizatora Pt/ Al_2O_3 . Modyfikacja Pt/ Al_2O_3 tlenkiem baru prowadziła do poprawy właściwości katalitycznych. Efekt ten był spowodowany osłabieniem adsorpcji propenu, tworzeniem aktywnych grup enolowych oraz ułatwionym utlenianiem powierzchniowego CO na granicy Pt-Ba [119]. Porównanie aktywności cząstek na różnych nośnikach (TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3) wskazywało, na najwyższą aktywność Pt/ CeO_2 . Katalizator ten, dzięki tlenkowi ceru posiadał „bardziej mobilny” tlen strukturalny, istotny dla tej reakcji.



Rys. 4. Schemat przedstawiający możliwe drogi utleniania propenu na katalizatorze srebrnym [104]

1.2. Cel pracy i hipotezy badawcze

Podsumowując, zarówno selektywne jak i całkowite utlenianie metanolu i propenu są istotnymi procesami współczesnego przemysłu. Z jednej strony mogą służyć do produkcji wysokogatunkowych chemikaliów, a z drugiej być wykorzystywane w „zielonej” katalizie, do usuwania lotnych związków organicznych. Pomimo wielu przebadanych kontaktów, odkrycie nowych i ulepszanie stosowanych już materiałów ciągle stanowi wyzwanie katalizy heterogenicznej. Wyzwanie to zostało także podjęte w przedstawionej pracy doktorskiej.

1.2. Cel pracy i hipotezy badawcze

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowych katalizatorów platynowo-srebrowych, w których faza aktywna naniesiona była na krzemionkę (komercyjną amorficzną i mezoporowatą typu MCF) oraz mezoporowate metalokrzemiany (NbMCF, TaMCF), ich charakterystyka oraz zastosowanie w reakcjach utleniania metanolu i propenu, prowadzonych w fazie gazowej.

Synteza układów bimetalicznych miała na celu wygenerowanie synergetycznych oddziaływań pomiędzy fazami aktywnymi (Pt i Ag) oraz fazami aktywnymi a nośnikiem, mających wpływ na aktywność katalityczną i selektywność w reakcjach utleniania. Wbudowanie niobu lub tantalum w strukturę mezoporowatych pianek komórkowych miało na celu uzyskanie efektu promotującego aktywność i selektywność układów platynowo-srebrowych

Hipoteza badawcza została wysunięta w oparciu o przegląd dotychczasowych doniesień literaturowych i zakładała, iż układy bimetaliczne (Ag-Pt) będą bardziej aktywne w katalitycznych procesach utleniania niż katalizatory monometaliczne, a dobór składu chemicznego katalizatorów pozwoli na sterowanie selektywnością reakcji utleniania metanolu i propenu.

Przewidywano, iż zastosowanie różnych: nośników, ilości faz aktywnych, metod osadzania metali na nośniku oraz termicznej posyntezy obróbki (w przepływie gazu Ar lub H₂) będzie miało wpływ na wytworzone formy metali, ich dyspersję oraz utworzoną strukturę bimetaliczną. Zakładano również, że dzięki wytworzeniu różnych struktur katalizatorów bimetalicznych będzie możliwe określenie zależności pomiędzy strukturą/teksturą katalizatora i rodzajem generowanych układów bimetalicznych a aktywnością i selektywnością w procesach utleniania metanolu i propenu prowadzonych w fazie gazowej.

Platyna i srebro należą do jednych z najbardziej powszechnie stosowanych katalizatorów procesów utleniania związków chemicznych w fazie gazowej. Metaliczne cząstki platyny często prowadzą do całkowitego utleniania, podczas gdy nanocząstki srebra – utleniania selektywnego. Niewiele jest jednak doniesień na temat bimetalicznych katalizatorów platynowo-srebrowych i ich właściwości katalitycznych. Przedstawiona rozprawa doktorska obejmowała preparatykę

1.2. Cel pracy i hipotezy badawcze

katalizatorów platynowo-srebrowych oraz analizę wpływu różnych czynników na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Nowatorskim elementem niniejszej pracy było wykorzystanie mezoporowatych krzemionkowych i metalokrzemianowych pianek komórkowych jako nośników dla metalicznych faz aktywnych.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki wpisują się w ogólnoswiatowy kierunek studiów nad katalizatorami stosowanymi w procesach utleniania. Zgodnie z zasadami *Zielonej Chemii* poszukiwane są katalizatory aktywne, selektywne i stabilne już w niskich temperaturach, nie wymagających dużych nakładów energetycznych. Koncepcja pracy zakładała ustalenie optymalnych warunków preparatyki, składu chemicznego nośnika oraz ilości fazy aktywnej do uzyskania stabilnego i aktywnego katalizatora w procesach niskotemperaturowego selektywnego lub całkowitego utleniania metanolu i propenu, prowadzonych w fazie gazowej.

2.1. Preparatyka materiałów

Mezoporowate pianki komórkowe MCF, NbMCF, TaMCF otrzymano na drodze hydrotermalnej syntezy z zastosowaniem organicznego kopolimeru polietylenoglikolo-polietylenopropylo-polietylenoglikolowego (Pluronic-u P-123). Jako prekursor krzemu wykorzystano tetraetyloortokrzemian (TEOS). W celu uzyskania wielkości porów typowych dla MCF (20-50 nm) zastosowano środek „spęczniający” (z *ang.* *swelling agent*) - 1,3,5-trimetylobenzen. Prekursorami niobu i tantalu były odpowiednio etanolan(V) niobu i etanolan(V) tantalu. Więcej szczegółów opisujących syntezę nośników zawarto w pracy [II].

Kolejnym etapem preparatyki była funkcjonalizacja powierzchni nośników (MCF, NbMCF, TaMCF i komercyjnej krzemionki amorficznej). W tym celu wykorzystano 3-aminopropylotrimetoksylan (APTMS) (prace: [I], [II]) oraz 3-merkaptopropylotrimetoksylan (MPTMS) (prace: [I] - [III]) posiadające odpowiednio: grupę aminową i tiolową do „zakotwiczenia” jonów metali. Ostatnim etapem syntezy było osadzanie faz aktywnych metodą graftingu. Jako prekursorzy metali wykorzystano azotan(V) srebra (AgNO_3) i kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6). Wszystkie materiały były wstępnie suszone w 333 K przez 12 godzin i następnie kalcynowane w 773 K przez 4 godziny.

Celem pierwszych przeprowadzonych syntez było wybranie efektywnej metody osadzania platyny i srebra (praca [I]). Przedstawiono dwie główne drogi modyfikacji nośnika metalami: metodę jednoczesnego osadzania obu metali oraz metodę osadzania sekwencyjnego. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano metodę jednoczesnego osadzania metali stosowaną w kolejnych preparatykach (prace: [II], [III]). Co ważne, dokonano zmiany środowiska preparatyki z roztworów etanolowych na wodne. Analizowano także wpływ zastosowanego organosilanu (prace: [I], [II]), rodzaju nośnika (prace [II], [III]) oraz ilości osadzonych faz aktywnych (praca [III]) na właściwości otrzymanych materiałów. Warunki preparatyki oraz objaśnienia stosowanych oznaczeń w symbolach otrzymanych materiałów zebrano w Tabeli 1. Razem otrzymano 22 katalizatory bimetaliczne i 14 katalizatorów monometalicznych.

2.1. Preparatyka materiałów

Tab. 1. Otrzymane katalizatory i warunki ich preparatyki.

Katalizatory	Parametry stałe	Parametry zmienne	Znaczenie symboli
Pt/Si-A Pt/Si-M Ag/Si-A Ag/Si-M PtAg/Si-A PtAg/Si-M PtAg/Si-AM	- nośnik (SiO ₂) - zakładana ilość metali: 1% wag. Ag, 1% wag. Pt	- metoda modyfikacji - rodzaj organosilanu	Si- komercyjna krzemionka amorficzna (Ultrasil) A- APTMS M – MPTMS 1, 2 – kolejność wprowadzania metali
1Pt2Ag/Si-A 1Pt2Ag/Si-M 1Ag2Pt/Si-A 1Pt2Ag/Si-M	- roztwory etanolowe		
Pt/MCF-A Pt/NbMCF-A Pt/TaMCF-A Ag/MCF-A Ag/NbMCF-A Ag/TaMCF-A PtAg/MCF-A PtAg/NbMCF-A PtAg/TaMCF-A PtAg/MCF-M PtAg/NbMCF-M PtAg/TaMCF-M	- metoda modyfikacji - zakładana ilość metali: 1% wag. Ag, 1% wag. Pt - roztwory wodne	- nośnik - rodzaj organosilanu	A – APTMS M – MPTMS
0.5Pt/M 1Pt/M 1Ag/M 2Ag/M 0.5Pt1Ag/M = AgPt(2)/M* 0.5Pt2Ag/M = AgPt(4)/M* 1Pt2Ag/M 0.5Pt1Ag/NbM 0.5Pt2Ag/NbM = AgPt(5)/NbM* 1Pt2Ag/NbM 0.5Pt1Ag/Si 0.5Pt2Ag/Si 1Pt2Ag/Si	- rodzaj organosilanu (MPTMS) - metoda modyfikacji - roztwory wodne	- nośnik - zakładana ilość platyny i srebra	M- MCF NbM- NbMCF Si- komercyjna krzemionka amorficzna (Ultrasil) 0.5/1/2 – zakładana ilość Pt i Ag (procent wagowy) <i>* ten sam katalizator, lecz w innym zapisie - stosowanym w pracy [III]</i>

2.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych – zastosowane techniki analityczne

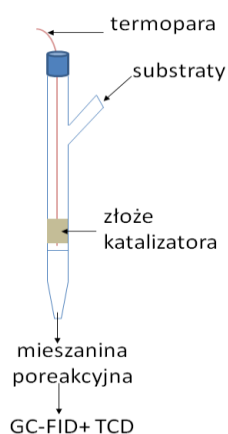
2.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych – zastosowane techniki analityczne

Katalizatory zostały poddane szczegółowej charakterystyce przy użyciu klasycznych i zaawansowanych technik analitycznych. Skład chemiczny wszystkich otrzymanych materiałów wyznaczono w oparciu o analizę elementarną, ICP-OES, fluorescencję rentgenowską (XRF) i spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Badania ICP-OES pozwoliły określić ilość platyny i srebra w całej objętości materiału natomiast analiza widm XPS pozwoliła obliczyć zawartość metali na powierzchni nośników. Ilość niobu i tantalu oszacowano na podstawie analizy XRF, natomiast analiza elementarna dostarczyła informacji o liczbie grup tiolowych/aminowych. Parametry struktury i tekstury wyznaczono w oparciu o adsorpcję/desorpcję azotu, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję promieniowania X (XRD) oraz spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Lokalna geometria metali oraz struktura elektronowa zostały wyznaczone przy wykorzystaniu spektroskopii: w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis), fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS), absorpcji promieniowania X (XAS) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) *in situ* w połączeniu z adsorpcją cząsteczek sond (tlenku węgla(II), metanolu). Dokładne opisy warunków przeprowadzonych analiz przedstawiono w załączonych pracach.

2.3. Warunki reakcji katalitycznych

Szczegółowa metodyka prowadzenia reakcji utleniania metanolu i propenu została opisana w załączonych publikacjach. Lepszemu odzwierciedleniu przeprowadzonych testów katalitycznych mogą pomóc opisy i schematy stosowanych układów reakcyjnych.

Reaktor przepływowy ze stałym złożem (z ang. fixed-bed flow reactor)

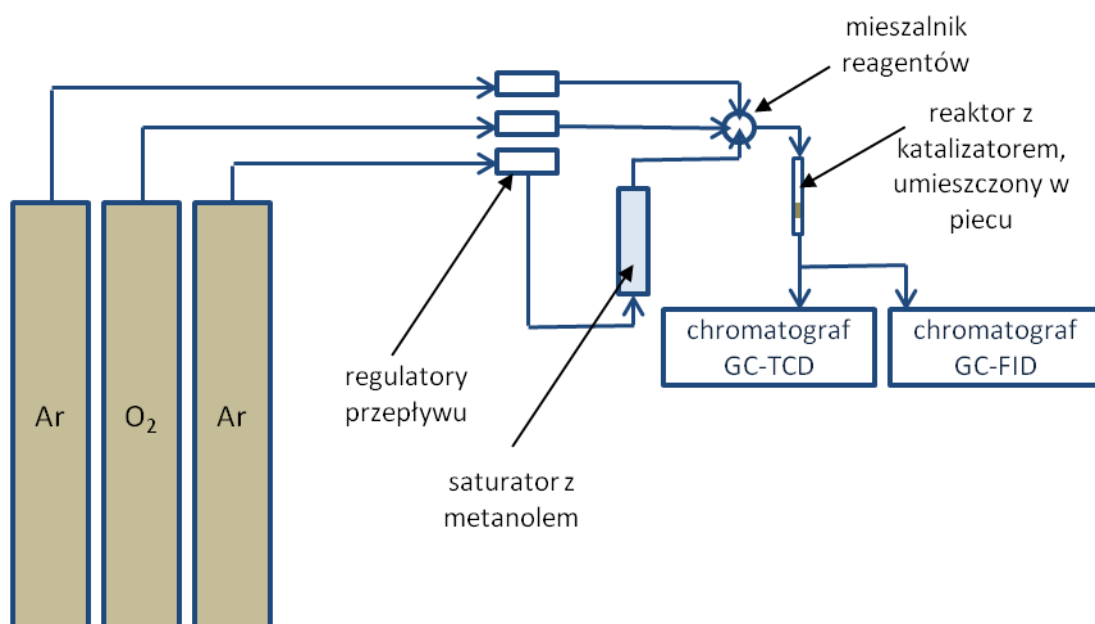


Układ z wykorzystaniem klasycznego reaktora przepływowego ze stałym złożem katalizatora (Rys. 5.) stosowano w reakcji utleniania metanolu przeprowadzonej w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu oraz utleniania propenu prowadzonej na Wydziale Chemii w National Tsing Hua University, w Hsinchu na Tajwanie. Produkty i nieprzereagowany substrat (metanol lub propen) obu procesów były analizowane przy pomocy chromatografii gazowej. Schematy układów (część reakcyjna i część analityczna) przedstawiono na Rys. 6. i 7. Więcej szczegółów dotyczących warunków reakcji

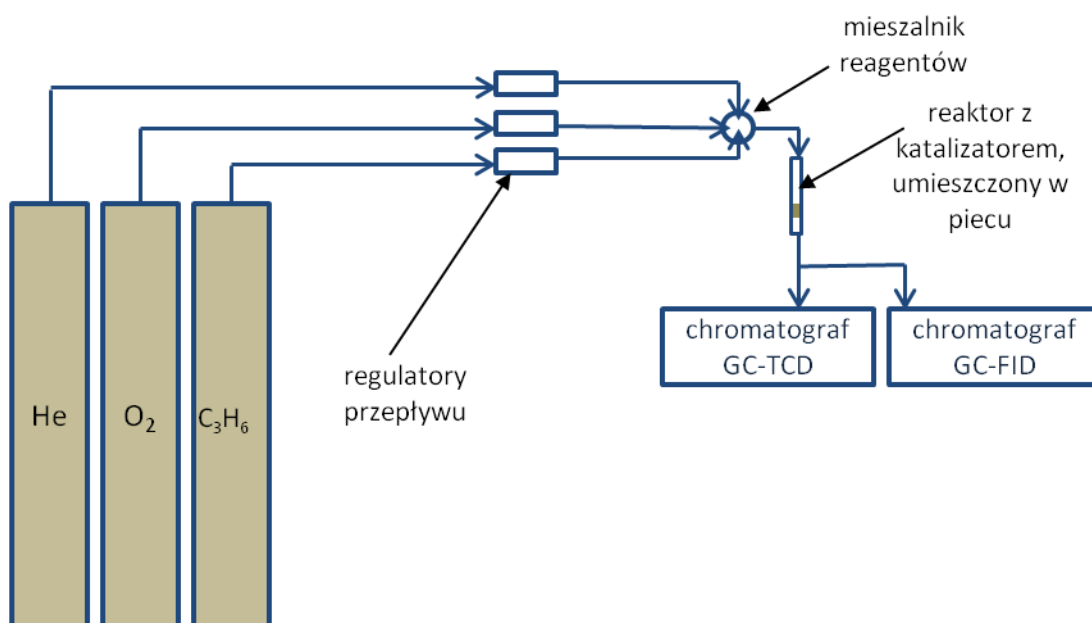
Rys. 5. Schemat reaktora ze stałym złożem katalizatora, stosowany w reakcji utleniania metanolu i propenu

2.3. Warunki reakcji katalitycznych

przedstawiono w pracach [I],[II],[III] dla utleniania metanolu i pracy [IV] dla utleniania propenu.



Rys.6. Schemat układu wykorzystywanego w reakcji utleniania metanolu



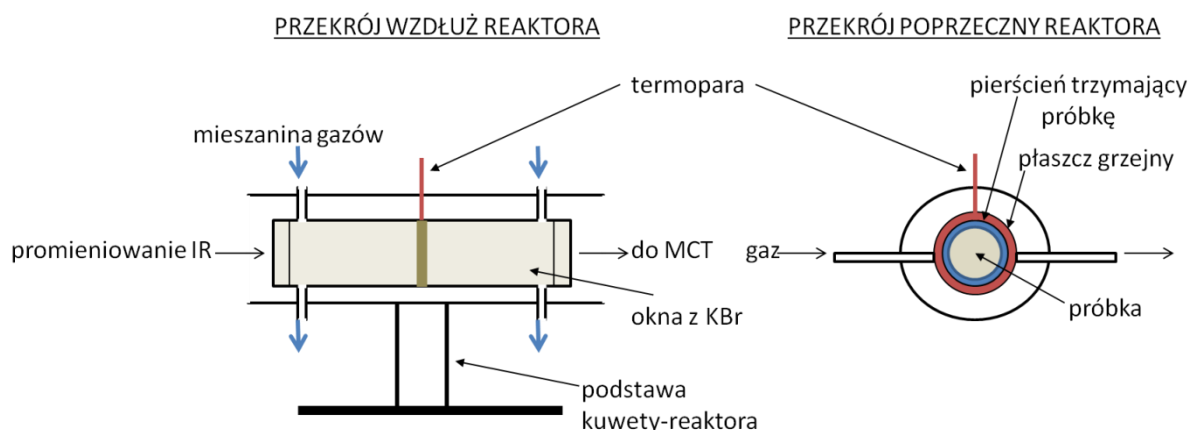
Rys.7. Schemat układu wykorzystywanego w reakcji utleniania propenu

Niewątpliwie unikalnym jest układ analityczny FTIR-MS *operando*, zastosowany w badaniu powierzchni materiałów i fazy gazowej w czasie trwania reakcji utleniania metanolu, którą przeprowadzono w ośrodku badawczym LCS ENSICAEN

2.3. Warunki reakcji katalitycznych

Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen we Francji (praca [II]). Układ *operando* umożliwia monitoring zmian na powierzchni katalizatora w kontakcie z reagentami in-situ, tzn. w czasie rzeczywistym trwania reakcji. Skład mieszaniny reakcyjnej i warunki reakcji można dobrać tak, aby jak najbardziej zbliżyć się do parametrów przemysłowych. Na szczególną uwagę w układzie FTIR-MS *operando* zasługuje specjalnie zaprojektowana kuweta-reaktor (Rys. 8). Kuweta ta ma kształt cylindra, wykonana jest ze stali nierdzewnej, wyposażona w toroidalny trzymacz próbki. W centrum takiego reaktora umieszczano katalizator w postaci cienkiej, okrągłej tabletki (masa około 5 mg, średnica 16 mm). Szczelność układu zapewniały pierścienie typu Kalrez, a przestrzeń między powierzchnią próbki a okienkami kuwety (tzw. martwa objętość) wynosiła około 0,12 cm³. Tak małą wartość uzyskano dzięki ułożeniu okienek z bromku potasu, z każdej strony nosidełka próbki, w niewielkiej odległości od tabletki z badanego materiału. Dzięki temu mieszanina reagentów przepływała przez katalizator bez zakłóceń przepływu. Mieszanina gazów w trakcie aktywacji i reakcji przepływała do reaktora odrębną drogą, a ich przepływ był kontrolowany przez masowe kontrolery przepływu. Regulacja temperatury reakcji była możliwa dzięki wykorzystaniu układu chłodzącego, połączonego z kuwetą-reaktorem.

W trakcie reakcji wykonywane były widma FTIR fazy gazowej oraz powierzchni badanego materiału. W tym celu wykorzystano spektrometr pracujący w zakresie podczerwieni Thermo Scientific Nicolet 6700 wyposażony w detektor kriogeniczny (chłodzony ciekłym azotem), rtęciowo-kadmowo-tellurowy (MCT) i rozdzielacz wiązki wykonany z bromku potasu. Produkty utleniania metanolu analizowano dodatkowo stosując kwadрупolowy spektrometr masowy MS Pfeiffer Omnistar GSD 301.



Rys. 8. Schemat kuwety-reaktora w układzie FTIR-MS *operando* zastosowany w reakcji utleniania metanolu. Rysunek wykonany na podstawie [37].

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. Nośniki – parametry struktury i tekstury

Szczegółowy opis właściwości tekstury i struktury mono- i bimetalicznych układów platynowo-srebranych bazujących na mezoporowatych piankach komórkowych MCF, NbMCF, TaMCF przedstawiono w pracach [II], [III], [IV], natomiast tych samych faz aktywnych osadzonych na komercyjnej krzemionce amorficznej - w pracach [I] i [III]. Dane uzyskano dzięki zastosowaniu wybranych technik analitycznych: adsorpcji i desorpcji azotu, XRD, TEM, UV-vis.

Podstawową informację na temat struktury otrzymanych nośników dostarczyła dyfraktometria proszkowa (XRD). Problemem pojawiającym się w syntezie mezoporowatych pianek komórkowych bywa czasem powstawanie mieszanej fazy SBA-15/MCF [45]. Na dyfraktogramach w zakresie niskokątowym obserwuje się wówczas dwa refleksy: $2\theta \approx 1^\circ$, pochodzący od regularnych przestrzeni między ścianami SBA-15 oraz trzy refleksy powyżej $2\theta \approx 1^\circ$, od heksagonalnie ułożonych kanałów. Brak wspomnianych refleksów na dyfraktogramach przedstawionych w pracach [II] i [III] był dowodem na homogeniczność otrzymanych mezoporowatych pianek komórkowych.

Analiza adsorpcji/desorpcji azotu dała informacje na temat powierzchni właściwej, średnicy okien i komór oraz średniej objętości porów otrzymanych nośników. Kształt uzyskanych izoterm dostarczył informacji najważniejszej, a mianowicie, iż wszystkie otrzymane nośniki cechowały się strukturą mezoporowatą, zawierającą duże komory i mniejsze okna oraz wysoką powierzchnią właściwą ($\sim 700\text{m}^2/\text{g}$) charakterystyczną dla pianek komórkowych.

Widma UV-Vis nośników NbMCF i TaMCF potwierdziły obecność Nb/Ta w strukturze mezoporowatej krzemionki. Pasma przy 217 i 265 nm wskazywały na transfer elektronów z tlenu na atomy metalu (Nb/Ta) o koordynacji tetra- i pentaedrycznej. Nie odnotowano natomiast niobu o koordynacji oktaedrycznej z tlenku niobu na powierzchni nośników (brak pasma przy 330 nm).

Nanoszenie platyny i/lub srebra na mezoporowate pianki komórkowe, niezależnie od wybranego nośnika, skutkowało zmniejszeniem powierzchni właściwej materiału i objętości porów (komór) oraz prawie niezmienną średnicą komór. Wskazywało to na osadzenie faz aktywnych w komorach nośnika. Odnotowane różnice w stężeniach metali na powierzchni i w całej objętości materiału, potwierdzały, iż platyna i srebro były zlokalizowane przede wszystkim w porach, a nie na powierzchni nośnika.

3.2. Skład chemiczny materiałów

Skład chemiczny materiałów został wyznaczony za pomocą analizy elementarnej, fluorescencji rentgenowskiej, analizy ICP-OES oraz spektroskopii XPS. Skład otrzymanych materiałów analizowano pod względem zawartości: niobu i tantalu (po syntezie nośników), azotu i siarki (po etapie funkcjonalizacji nośników), platyny i srebra (po etapie nanoszenia metali i kalcynacji).

Fluorescencja rentgenowska (XRF) dostarczyła informacji na temat ilości niobu i tantalu wbudowanych w strukturę pianki komórkowej MCF. Zgodne z doniesieniami literaturowymi [120,121] wydajność wprowadzania tych metali w strukturę MCF wynosi około 50%. Uzyskany stosunek metalu do krzemu w otrzymanych piankach NbMCF i TaMCF wynosił około 64, co potwierdzało dane literaturowe – wprowadzono około połowy zakładanej ilości niobu i tantalu.

Analiza elementarna posłużyła do oszacowania zawartości azotu i siarki, pochodzących z „zakotwiczących” grup aminowych i tiolowych. Niezależnie od rodzaju nośnika, liczba grup aminowych była zawsze większa od liczby grup tiolowych. Więcej grup aminowych i tiolowych zakotwiczało się na nośnikach mezoporowatych, co związane jest z ich większą powierzchnią właściwą oraz większą liczbą grup silanolowych, które są „dostępne” dla cząsteczek APTMS czy MPTMS. Należy także wspomnieć, iż obecność niobu lub tantalu w strukturze MCF zwiększała efektywność funkcjonalizacji nośnika. Przyczyną było oddziaływanie cząstek APTMS lub MPTMS z metalami wbudowanymi w strukturę mezoporowatej krzemionki.

Zawartości platyny i srebra w kalcynowanych materiałach uzyskano bezpośrednio z analizy ICP-OES, oraz pośrednio z analizy widm XPS. Pierwsza technika obejmuje analizowaną próbkę w całej objętości, natomiast druga jedynie powierzchniowo – do 20-30 warstw atomowych w głąb materiału [122]. Analizowano skład próbek otrzymanych różnymi metodami, ale z tą samą zakładaną ilością faz aktywnych (prace [I],[II]) a także z wykorzystaniem tej samej drogi preparatyki lecz różnym zakładanym składem (praca [III]).

Pierwszym czynnikiem determinującym ilość metali w otrzymanych materiałach było środowisko prowadzonej modyfikacji. Porównanie efektywności „zakotwiczenia” prekursorów metali rozpuszczonych w etanolu (praca [I]) i wodzie [praca [II] i [III]] dowiodło, iż woda stanowi lepsze środowisko dla modyfikacji krzemionki platyną i srebrem. Jest to lepszy rozpuszczalnik także ze względów ekologicznych.

Na efektywność osadzania platyny i srebra niewątpliwie wpływ miała metoda preparatyki. W metodzie sekwencyjnej, w której wprowadzano najpierw platynę a następnie srebro (lub odwrotnie) odnotowano spadek upakowania metalu, który osadzany był jako pierwszy (praca [I]). Istotny dla ilości wprowadzanych metali był

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

także rodzaj grup funkcyjnych obecnych na powierzchni nośnika. Najlepiej wpływ ten był widoczny dla materiałów monometalicznych. Efektywność wprowadzania platyny była zdecydowanie większa na nośnikach funkcjonalizowanych MPTMS. Fakt ten można wyjaśnić większym powinowactwem platyny do grup tiolowych, niż aminowych. W przypadku srebra, zależność była odwrotna.

Efektywność modyfikacji mezoporowatych pianek komórkowych srebrem w dużym stopniu zależała od samego nośnika, a dokładnie od obecności niobu w jego strukturze. Oddziaływanie Ag-Nb zwiększało ilość wprowadzonego srebra, niezależnie od rodzaju grup zakotwiczących (tiolowych lub aminowych). Wyniki badań przedstawione w pracy [III] dowiodły, iż osadzanie srebra na nośniku MCF-SH zależne było także od ilości jednocześnie wprowadzanej platyny. Im więcej platyny było w roztworze wyjściowym obu prekursorów, tym mniejsza była zawartość srebra w finalnym materiale. Potwierdza to większe powinowactwo platyny niż srebra do grup tiolowych. Zawartość osadzonych metali determinowana była nie tylko stosunkiem Ag/Pt, lecz także całkowitą ilością metali w wyjściowym roztworze prekursorów. Najtrafniej obrazuje to przykład katalizatorów 0.5Pt1Ag/M i 1Pt2Ag/M, dla których zakładany atomowy stosunek Ag/Pt był taki sam, jednak mniejsza całkowita ilość metali w 0.5Pt1Ag/M skutkowała wyższą efektywnością osadzania platyny i srebra.

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

Kluczowe w charakterystyce katalizatorów bimetalicznych jest określenie dyspersji osadzonych faz aktywnych, ich stopni utlenienia, a także możliwych struktur bimetalicznych jakie metale tworzą między sobą. Krótki opis takiej charakterystyki przedstawiono poniżej. Dyspersję metali wyznaczono w oparciu o kilka technik, które nawzajem się uzupełniają. Na podstawie zdjęć z transmisyjnego mikroskopu elektronowego oszacowano rozkład wielkości cząstek metali / tlenków metali, jednakże bez rozróżnienia poszczególnych faz aktywnych. Otrzymane dyfraktogramy i obliczenia w oparciu o równanie Scherrera (prace [I], [II], [III]) dały informację o obecności lub braku cząstek większych od 3 nm. Uzupełnieniem tych technik były metody spektroskopowe (wrażliwe także na cząstki o rozmiarach poniżej 3 nm): spektroskopia EPR (praca [I]), FTIR z adsorpcją cząsteczek CO (praca [II]), absorpcji promieniowania X (praca [IV]). Stopnie utlenienia metali określano przede wszystkim w oparciu o dyfraktogramy, spektroskopię UV-Vis i XPS. Formy występowania faz aktywnych w kilku materiałach analizowano także przy pomocy spektroskopii absorpcji promieniowania X (praca [IV]). Stabilność cząstek bimetalicznych i formy występowania platyny i srebra analizowano w oparciu o dyfraktogramy oraz widma UV-Vis.

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

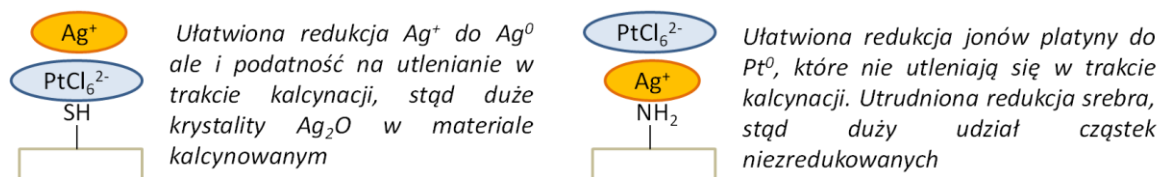
3.3.1. Metoda preparatyki

Wpływ sposobu preparatyki (z uwzględnieniem nośników funkcjonalizowanych różnymi organosilanami) na uzyskane formy platyny i srebra oraz typ utworzonych cząstek bimetalicznych analizowano w pracach [I] i [II].

W tym miejscu warto zwrócić uwagę na co najmniej pięć różnych możliwości oddziaływań między grupami: aminową (-NH₂) i tiolową (-SH) obecnymi na powierzchni funkcjonalizowanej krzemionki a jonami obecnymi w roztworze prekursorów metali (H⁺, PtCl₆²⁻, Ag⁺, NO₃⁻). Protyny z kwasu heksachloroplatynowego mogły modyfikować łańcuch aminopropylowy z APTMS tworząc jon amoniowy, który oddziaływał z anionem heksachloroplatynowym. Anion ten mógł także bezpośrednio oddziaływać z grupami tiolowymi, które wykazują słaby charakter kwasowy. Kationy srebra mogły wymieniać protyny w grupie tiolowej bądź bezpośrednio oddziaływać z grupą aminową z APTMS. Gdy metale były wprowadzane jednocześnie, możliwa była także wymiana ligandów i powstanie heksachloroplatynianu(IV) srebra (Ag₂PtCl₆), który osadzał się na nośniku przez grupy aminowe, bądź grupy tiolowe.

Na podstawie dyfraktogramów (Praca [I] – Rys. 1., praca [II] – Rys. 1.) oraz widm UV-Vis (praca [I] - Rys. 2., praca [II] - Rys. 2.) określono formy platyny i srebra w materiałach kalcynowanych. Otrzymane katalizatory cechowały się obecnością cząstek bimetalicznych (o różnej strukturze), ale także oddzielnych cząstek metalicznych Ag⁰, Pt⁰ i form niezredukowanych (Ag₂O, Pt_xO_y). Odnotowano pewne zależności, przedstawione poniżej.

Zauważalne były wyraźne różnice między dyfraktogramami materiałów otrzymanych przez zakotwiczenie metali metodą jednoczesnego osadzania obu metali, lecz z wykorzystaniem różnych grup zakotwiczących (prace: [I], [II]). Na dyfraktogramie materiału PtAg/Si-A bazującego na SiO₂-NH₂ obserwowano refleksy od metalicznej platyny, natomiast na nośniku z grupami tiolowymi (SiO₂-SH) w PtAg/Si-M – pojawiły się refleksy od metalicznego srebra i tlenku srebra. W oparciu o dyfraktogramy, widma UV-Vis i XPS zaproponowano mechanizm (Rys. 9.) zakotwiczenia faz aktywnych na funkcjonalizowanej krzemionce (komercyjnej amorficznej lub mezoporowatej).



Rys. 9. Schemat jednoczesnego osadzania metali na krzemionce funkcjonalizowanej grupami tiolowymi (z MPTMS) lub aminowymi (z APTMS)

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

Obecność grup aminowych na powierzchni nośnika powodowała, iż jako pierwsze zakotwiczały się jony srebra, które następnie otaczane były przez jony platyny. W obecności borowodoru sodu jony z zewnętrznej powłoki były redukowane łatwiej, ponieważ były bardziej dostępne. Skutkowało to dominacją niezredukowanego srebra kationowego oraz metalicznej platyny (widocznej na dyfraktogramie) w finalnym materiale. W obecności grup tiolowych na powierzchni nośnika sytuacja była odwrotna, tzn. jony platyny zakotwiczały się jako pierwsze, natomiast jony srebrne tworzyły zewnętrzne otoczki. Dzięki temu, były bardziej podatne na redukcję pod wpływem borowodoru sodu, ale i utlenianie podczas kalcynacji. Stąd obecność refleksów od tlenku srebra tylko na dyfraktogramach katalizatorów, w których wykorzystywano nośnik funkcjonalizowany MPTMS. Należało również uwzględnić, iż zbyt silne oddziaływanie Pt-S mogło zarazem ograniczyć oddziaływanie między jonami platyny i srebra. Wówczas powstawały oddzielne, zredukowane nanocząstki obu metali. Zaproponowany mechanizm dla komercyjnej krzemionki amorficznej wyjaśnił także obecność refleksów obserwowanych na dyfraktogramach oraz pasm na widmach UV-Vis katalizatorów, w których nośnikiem była mezoporowata krzemionka MCF (prace [II] i [III]).

Widma spektroskopowe w zakresie nadfioletu i światła widzialnego, poza potwierdzeniem danych uzyskanych z dyfraktogramów dostarczyły także informacji na temat obecności lub braku oddziaływań między platyną i srebrem. Dowodem na oddziaływanie między metalami są przesunięcia pasm ku większym (z ang. „*red shift*”) lub mniejszym („*blue shift*”) długościom fal [16,79,81]. Pasma zlokalizowane między pasmami pochodzącymi od poszczególnych metali wskazuje na tworzenie struktury bimetalicznej typu stop, rdzeń-powłoka lub struktury posegregowanej. Częstki bimetaliczne obecne były w większości otrzymanych materiałów, za wyjątkiem: 1Pt2Ag/Si-M oraz PtAg/Si-A. Silne oddziaływanie między platyną a grupami tiolowymi w pierwszym materiale, prawdopodobnie ograniczały oddziaływanie między platyną i srebrem, które było wprowadzane jako drugi składnik. Aby tego uniknąć, w dalszych badaniach wykorzystywano metodę jednoczesnego osadzania metali (prace: [II],[III]).

Wyniki uzyskane z widm EPR dostarczyły dodatkowo ważnej informacji na temat wpływu czynnika funkcjonalizującego nośnik na dyspersję faz aktywnych. Na nośniku funkcjonalizowanym MPTMS odnotowano bardzo małe (<1 nm) cząstki srebra (PtAg/Si-M i 1Ag2Pt/Si-M), których obecność skutkowała wzrostem selektywności katalizatora w reakcji utleniania metanolu do mrówczanu metylu. Ponadto, odnotowano ich obecność także po aktywacji (673 K, 2h w przepływie argonu) i reakcji utleniania metanolu (423 K, 3 h), co wskazywało na ich stabilność.

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

3.3.2. Rodzaj nośnika

W przedłożonej rozprawie doktorskiej porównywano układy platynowo-srebrne osadzone na komercyjnej krzemionce amorficznej, krzemionkowej mezoporowatej piance komórkowej MCF oraz mezoporowatych piankach metalokrzemianowych NbMCF i TaMCF.

Wyniki przedstawione w pracach [II] i [III] wskazują, iż przy zastosowaniu tej samej drogi preparatyki, wybór nośnika miał istotne znaczenie przede wszystkim dla dyspersji osadzanych nanocząstek platyny i srebra. Częstki faz aktywnych wykazywały wyższą dyspersję na krzemionce mezoporowatej MCF niż na komercyjnej krzemionce amorficznej. Pozytywny wpływ niobu i tantalu wbudowanych w strukturę MCF na dyspersję platyny i srebra wykazano w pracy [II]. Dane uzyskane z adsorpcji cząsteczek CO (praca [II] – Tab. 2.) wykazały, iż dyspersja platyny wzrastała w szeregu MCF<TaMCF<NbMCF. Przyczyną obserwowanych różnic były silne oddziaływania między metalami fazy aktywnej a metalami w strukturze nośnika. Dyspersja platyny na nośniku NbMCF była większa niż na TaMCF z powodu silniejszych oddziaływań Pt-Nb niż Pt-Ta.

Widma XPS potwierdziły oddziaływanie między platyną i srebrem a metalami w strukturze nośnika, które wpływało także na stopnie utlenienia osadzonych faz aktywnych [praca [II]- Rys. S5. i Rys. 6.]. Wartości energii wiązań dla platyny kationowej i metalicznej wzrastały w szeregu MCF<NbMCF<TaMCF. Tendencja ta była szczególnie widoczna, gdy metale były osadzone za pomocą grup tiolowych. Wzrost energii wiązań mógł być spowodowany wzrostem dyspersji platyny, jednak nie było to zgodne z danymi otrzymanymi z adsorpcji CO. Zatem wywnioskowano, iż przyczyną obserwowanych przesunięć energii było oddziaływanie Pt-Nb lub Pt-Ta.

Szczególnie interesujące było zauważalne oddziaływanie niobu ze srebrem. Niob wbudowany w strukturę krzemionki cechuje się dubletem pasm XPS od Nb 3d_{3/2} i 3d_{5/2} energii wiązań przy wartościach ~207 i 210 eV, wskazujących na obecność Nb⁵⁺ [123][124]. Takie też pasma obserwowano dla Pt/NbMCF-A (praca [II] – Rys. 6.). Co ciekawe, na widmach katalizatorów zawierających samo srebro lub w układzie bimetalicznym na NbMCF, odnotowano obecność pasm przy ~ 205 i 208 eV od energii wiązań dla Nb⁴⁺. Porównanie widm dla Ag/NbMCF-A i PtAg/NbMCF-A wskazywało na silniejszą redukcję Nb⁵⁺ w materiale bimetalicznym. Obserwowana redukcja niobu (skorelowana z większą zawartością srebra kationowego, kosztem srebra metalicznego) była najbardziej widoczna dla PtAg/NbMCF-M, w którym platyna zakotwiczona na grupach tiolowych była otoczona przez srebro. Interesujący był fakt, iż oddziaływanie między platyną i srebrem a tantalem również skutkowało przesunięciem pasm od Ta⁵⁺ jednakże oddziaływanie to nie było już tak znaczące jak w przypadku niobu.

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

3.3.3. Ilość wprowadzonych metali

Wpływ ilości wprowadzonych metali oraz rzeczywistego stosunku Ag/Pt na stopnie utlenienia platyny i srebra, formę tworzonych układów bimetalicznych oraz ich stabilność przedstawiono w pracy [III]. Stosując metodę jednoczesnego osadzania metali, na nośniku funkcjonalizowanym MPTMS, wprowadzano od 1,5 % do 3,0 % wagowych metali, z zakładanym stosunkiem atomowym Ag/Pt wynoszącym od 2,0 do 4,0.

Niezależnie od ilości wprowadzonych metali, na dyfraktogramach obserwowano refleksy od tlenku srebra i metalicznej platyny (praca [III] – Rys. 2.) Mechanizm zakotwiczenia metali na grupach tiolowych wyjaśniał obecność tlenku srebra (jony srebra otaczające jony platyny były bardziej podatne zarówno na redukcję borowodorkiem sodu jak i utlenianie podczas kalcynacji). Z drugiej strony, silne oddziaływanie Pt-S, mogło ograniczać oddziaływanie między jonami faz platyny i srebra, co skutkowało obecnością obok cząstek bimetalicznych, także oddzielnych cząstek platyny. W pracy [III] po raz pierwszy na dyfraktogramach bimetalicznych katalizatorów po kalcynacji odnotowano obecność refleksów przy $2\theta = 37,7^\circ$, $40,9^\circ$ i $46,8^\circ$, których nie odnaleziono w bazie danych XRD. Ich lokalizacja, między refleksami od płaszczyzn metalicznej platyny i nanocząstek srebra wskazywała, iż są to refleksy od większych (> 3 nm) nanocząstek stopu Pt-Ag. Widma UV-Vis i XPS również dowiodły oddziaływań Pt-Ag, w możliwej strukturze stopu.

Porównanie rzeczywistego stosunku Ag/Pt z rodzajem tworzonych bimetalicznych struktur (określonych na podstawie różnych technik) dla materiałów otrzymanych w roztworze wodnym, metodą jednoczesnego zakotwiczenia metali na grupach tiolowych (prace: [II], [III]) wskazywało na zależność między tymi parametrami.

Warunkiem niezbędnym do utworzenia bimetalicznego stopu platynowo-srebrowego był znaczny nadmiar srebra w stosunku do platyny (molowy stosunek Ag/Pt w zakresie od 2,5 do 5,1; wyższej wartości nie stosowano). Gdy wzajemny molowy stosunek między metalami wynosił od 1,6 do 1,9, wówczas cząstki bimetaliczne miały charakter struktury posegregowanej (praca [II]). Nie otrzymano materiałów o stosunku molowym Ag/Pt poniżej wartości 1,6, ale tendencja wydaje się jednoznaczna. Prawdopodobnie, cząstki bimetaliczne zawierające platynę i srebro nie powstałyby, przy jednakowej molowej zawartości obu metali.

3.3.4. Warunki aktywacji materiałów

Katalizatory bezpośrednio przed testami katalitycznymi były poddane aktywacji przez 2 godziny w 673 K, w przepływie gazu obojętnego (argonu lub helu) bądź mieszaniny argonu z wodorem (30 ml Ar + 10 ml H₂). Dyfraktogramy oraz widma

3.3. Czynniki determinujące stopnie utlenienia osadzonych metali, dyspersję oraz typ i stabilność bimetalicznej struktury Pt-Ag

UV-Vis (praca [II]- Rys. 11.; praca [III]- Rys. 6. – 8.) dostarczyły ważnych informacji na temat stabilności układów platynowo-srebrowych w powyższych warunkach.

Odnotowano zanik refleksów od stopu platynowo- srebrowego na dyfraktogramach katalizatorów po aktywacji, niezależnie od zastosowanego gazu (praca [III] - Rys. 6.). Jednocześnie pojawiły się refleksy od metalicznego srebra, co było skorelowane ze zmniejszeniem intensywności lub zanikiem refleksów od płaszczyzn tlenku srebra. Zarazem refleksy od platyny metalicznej nie uległy zmianom. Obserwacje te sugerowały, iż aktywacja w wysokiej temperaturze prowadziła do częściowej lub całkowitej segregacji stopu platynowo-srebrowego i przekształceniu stopu w strukturę posegregowaną lub oddzielne cząstki platyny i srebra.

Widma UV-Vis katalizatorów monometalicznych (praca [III]- Rys. 7.) potwierdziły, iż aktywacja wpływała na stopień utlenienia srebra, natomiast nie miała wpływu na formę występowania platyny. Na widmach katalizatorów srebrowych oraz bimetalicznych obserwowano wyodrębnione pasma przy około 256 i 400 nm, które były charakterystyczne odpowiednio dla srebra kationowego Ag^+ i metalicznego Ag^0 . Widma FTIR dla PtAg/MCF-M połączone z adsorpcją cząsteczek CO (praca [II] – Rys. S3, Rys. S4) także były dowodem na dużą podatność srebra na zmiany stopni utlenienia i form jakie przyjmuje w zależności od warunków aktywacji. Oddziaływanie Ag^+ -CO było widać w postaci niewielkiego pasma IR dla katalizatora PtAg/MCF-M aktywowanego przez 2 h w atmosferze tlenu. Ten sam materiał aktywowany następnie wodorem uległ zmianie – kationowe srebro uległo redukcji do postaci metalicznej, co skutkowało zanikiem pasma FTIR od Ag^+ -CO. Pasma zostało odtworzone po ponownym potraktowaniu materiału tlenem. Jednocześnie krystalizacja platyny nie wykazała wrażliwości na zmieniające się warunki obróbki.

Zmiany na widmach UV-Vis występowały także po aktywacji katalizatorów (w 673 K przez 2 godziny w przepływie argonu) zawierających posegregowane cząstki platynowo-srebrowe (praca [II] - Rys. 11.). Przepuszczalnie tym razem, posegregowana struktura została przekształcona w heterostrukturę lub oddzielne cząstki platyny i srebra. Co ciekawe, cząstki te ulegały dalszym zmianom w reakcji utleniania metanolu, o czym będzie wspomniane w dalszej części tej pracy. Podsumowując, ze względu na wysoką mobilność i labilność form występowania nanocząstek srebra, niezmiernie ważna jest dokładna charakterystyka układów platynowo-srebrowych, z uwzględnieniem warunków posyntezy obróbki materiałów.

3.4. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania metanolu

Wszystkie otrzymane materiały były testowane w reakcji utleniania metanolu, której mechanizm i najważniejsze możliwe produkty opisano w części literaturowej. Reakcję prowadzono w tradycyjnym układzie przepływowym, z wykorzystaniem reaktora ze stałym złożem. Część katalizatorów testowano także w układzie FTIR-MS *operando*. Przedstawione poniżej wnioski z przeprowadzonych testów, uwzględniają fakt, iż warunki reakcji w obu układach nie były takie same (inny stosunek molowy tlenu do metanolu).

Niezależnie od sposobu preparatyki, składu katalizatora oraz zastosowanego układu reakcyjnego katalizatory platynowe wyraźnie różniły się od srebrowych. Materiały z platyną jako fazą aktywną wykazywały wysoką aktywność w niskotemperaturowym (323 K) całkowitym utlenianiu metanolu. Katalizatory srebrowe wykazywały aktywność dopiero od 523 K, a ich selektywność zależała ściśle od warunków aktywacji (praca [III]- Tab. S2-SD). Katalizator srebrowy aktywowany w argonie w 473 K, wykazywał porównywalną selektywność do mrówczanu metylu i dwutlenku węgla, podczas gdy ten sam materiał po aktywacji w wodorze prowadził do całkowitego utleniania metanolu (selektywność do CO₂ równa 97%). Związane jest to z łatwością zmian stopni utlenienia srebrowych centrów aktywnych, o których jest mowa w paragrafie 3.3.4. Bardziej efektywna redukcja kationowego srebra do postaci metalicznej skutkowałą spadkiem selektywności katalizatora w procesie utleniania metanolu. Obecność srebra niezredukowanego (w postaci kationowej lub tlenkowej) była więc istotna dla uzyskania katalizatora selektywnego utleniania metanolu.

Porównanie aktywności katalizatorów Pt/Si-A i Pt/Si-M, różniących się dyspersją fazy aktywnej, wskazywało na różnice selektywności, przy zbliżonej konwersji metanolu (praca [I], Rys. 5D). Większe krystality platyny w Pt/Si-M sprzyjały tworzeniu formaldehydu, podczas gdy mrówczan metylu powstawał na mniejszych krystalitach w Pt/Si-A. Większe cząstki platyny posiadały więcej atomów na płaszczyznach niż na krawędziach i w narożach. Atomy te były bardziej wysyczone i w związku z tym wiązały reagenty i produkty słabiej (aldehyd mrówkowy desorbował szybciej). Mniejsze krystality (więcej atomów w narożach i na krawędziach) wiązały formaldehyd silniej, umożliwiając jego przekształcenie do mrówczanu metylu. Aktywność katalizatorów platynowych wyrażona w liczbie cząsteczek metanolu przereagowanych na jednym centrum aktywnym w ciągu jednej sekundy – (z *ang.* TOF - *Turnover Frequency*) dostarczyła informacji na temat zależności między konwersją metanolu a rozmiarami krystalitów (praca [II]). Wartość TOF wzrastała w szeregu Pt/NbMCF < Pt/MCF < Pt/TaMCF zgodnie ze wzrostem średnicy krystalitów platyny (2.4 nm < 3.3 nm < 3.5 nm). Zależność ta była zgodna z danymi literaturowymi [125–127].

3.4. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania metanolu

Szczegółowa analiza widm FTIR i zmiany stężeń reagentów w trakcie reakcji utleniania metanolu prowadzonej w układzie *operando* dowiodła, iż drogi reakcji na katalizatorze srebrowym i platynowym różniły się od siebie (Praca [II] - Fig. S5, S6, SI7). W przypadku katalizatora platynowego, na początku reakcji stężenie metanolu spadało co wskazywało na chemisorpcję reagenta na powierzchni katalizatora i utworzenie grup metoksylowych (widoczne pasma na widmach FTIR). Na początku reakcji powstawał jedynie formaldehyd, jednak po pewnym czasie tlen z fazy gazowej ulegał przereagowaniu w całkowitym utlenianiu metanolu. Zatem na katalizatorze platynowym tlen mógł reagować zarówno z fazy gazowej jak i z powierzchni katalizatora. W obecności katalizatora srebrowego stężenie tlenu również zmieniało się sinusoidalnie, jednak stężenie metanolu w niskich temperaturach pozostało bez zmian. Tlen ulegał adsorpcji i desorpcji z powierzchni, ale nie reagował z cząsteczkami metanolu. Dopiero w 523 K, obserwowano systematyczny spadek ilości obu reagentów z fazy gazowej oraz powstawanie wody. Zatem kluczowa dla utleniania metanolu, w obecności nanocząstek srebra była dysocjacyjna chemisorpcja tlenu i utworzenie aktywnych form tlenu O⁻, które mogły reagować z alkoholem.

Tak jak się spodziewano, układy platynowo-srebrowe w większości przypadków wykazywały lepsze właściwości katalityczne od materiałów monometalicznych. Potwierdziła się także teza, mówiąca, że istotne znaczenie dla aktywności i selektywności katalizatorów bimetalicznych, będzie miało synergiczne oddziaływanie między srebrem i platyną. Materiały, które cechowały się obecnością oddzielnych cząstek obu metali (1Pt2Ag/Si-M, PtAg/Si-A) oraz mechaniczna mieszanina katalizatorów monometalicznych (PtAg/Si-MIX) wykazywały znacznie niższą aktywność od pozostałych katalizatorów bimetalicznych, w których występowały oddziaływania Pt-Ag. Wskazywała na to także odmienna aktywność: PtAg/Si-A oraz 1Ag2Pt/Si-A, pomimo zbliżonej ilości faz aktywnych. Pierwszy materiał, w którym brak było oddziaływań Pt-Ag nie był efektywnym katalizatorem, podczas gdy drugi materiał wykazywał 99% konwersji metanolu już w 323 K i selektywność do formaldehydu równą 45% (praca [I]).

Porównanie aktywności katalizatorów bimetalicznych aktywowanych w gazie obojętnym lub wodorze również dowiodło znaczenia oddziaływań Pt-Ag dla uzyskania wysokiej konwersji metanolu. Aktywacja w przepływie wodoru skutkowała większym stopniem segregacji cząstek bimetalicznych, co powodowało obniżenie aktywności katalizatorów (praca [III] - Rys. 9). Zatem oddziaływanie między fazami aktywnymi odpowiadało za aktywność bimetalicznych układów Pt-Ag.

W katalizatorze 1Ag2Pt/Si-A za wysoką aktywność w utlenianiu metanolu dodatkowo mogły być odpowiedzialne bardzo małe krystality srebra (< 1 nm), zidentyfikowane za pomocą spektroskopii EPR. Krystality takie wykryto także w materiale PtAg/Si-M, który również wykazywał wysoką aktywność katalityczną (100 % konwersji metanolu w zakresie 323 - 423 K). Jednocześnie selektywność

3.4. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania metanolu

reakcji prowadzonej na przykład w 373 K, w obecności 1Ag2Pt/Si-A i PtAg/Si-M była inna. Głównymi produktami były odpowiednio: dwutlenek węgla i mrówczan metylu. Prawdopodobną przyczyną obserwowanych różnic były odmiennie struktury bimetalicznych układów Pt-Ag.

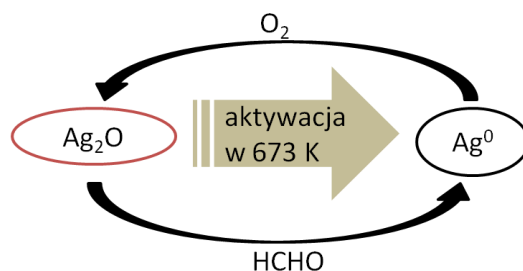
W katalizatorze otrzymanym metodą sekwencyjną (1Ag2Pt/Si-A), srebro częściowo zostało przykryte przez platynę (struktura rdzeń-powłoka) i stąd obserwowano całkowite utlenianie metanolu. W materiale otrzymanym metodą jednoczesnego osadzania metali (PtAg/Si-M), struktura stopu gwarantowała selektywne utlenianie metanolu do mrówczanu metylu. Wpływ struktury cząstek bimetalicznych na selektywność katalizatora widać było także na przykładzie katalizatorów 0.5Pt2Ag/M i 0.5Pt2Ag/Si aktywowanych w przepływie argonu (praca [III]). W 373 K, oba katalizatory prowadziły do uzyskania stuprocentowej konwersji metanolu, ale udział produktów reakcji był różny. W obecności cząstek stopu platynowo-srebrowego (0.5Pt2Ag/M) powstawał przede wszystkim mrówczan metylu (59% selektywności), podczas gdy częściowa segregacja cząstek stopu w 0.5Pt2Ag/Si prowadziła do zmniejszenia udziału mrówczanu metylu (36 %) na korzyść całkowitego utleniania substratu.

Porównanie aktywności katalizatorów o zbliżonej zawartości metali (molowy Ag/Pt \approx 2,0) otrzymanych metodą jednoczesnego osadzania, z wykorzystaniem grup tiolowych lub aminowych do zakotwiczenia faz aktywnych (praca [II]) wykazało ważność wyboru organosilanu wykorzystanego w metodzie graftingu. Materiały, w których platyna i srebro były jednocześnie osadzone na grupach tiolowych (z MPTMS) wykazywały wyższą aktywność w reakcji utleniania metanolu niż materiały bazujące na nośniku z grupami aminowymi (z APTMS). Efekt ten był obserwowany niezależnie od stosowanego układu reakcyjnego i mieszaniny reagentów ($O_2/CH_3OH = 2,0$ lub $0,8$). Było to spowodowane większą dyspersją faz aktywnych, która była jednym z czynników determinujących wysoką aktywność katalizatorów platynowo-srebrowych.

Proces utleniania metanolu przeprowadzony w sposób ciągły ze wzrostem temperatury a następnie ze spadkiem w zakresie 298 – 623 K sugerował zmiany zachodzące na powierzchni katalizatora pod wpływem reagentów. Dla większości katalizatorów odnotowano większą konwersję metanolu przy spadku temperatury prowadzonej reakcji (praca [II] - Rys. 7.). Reakcja prowadzona w reaktorze ze stałym złożem potwierdziła tę obserwację. Zmiany na katalizatorze wykazano na przykładzie PtAg/MCF-M. Katalizator ten cechował się wysoką i względnie stałą aktywnością (85 % - 97 % konwersji metanolu) w zakresie 373 – 573 K. Jednocześnie ze wzrostem temperatury obserwowano różnice w ilości poszczególnych produktów reakcji. W temperaturach 373 K i 573 K dominowało całkowite utlenianie metanolu, natomiast w temperaturach 473 K i 523 K uzyskano wysoką selektywność do aldehydu mrówkowego. Wyjaśnienie obserwowanych różnic dostarczyły widma

3.4. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania metanolu

UV-Vis wykonane po aktywacji katalizatora oraz po reakcji przeprowadzonej w zakresach temperatur wspomnianych powyżej. Aktywacja katalizatora prowadziła do redukcji tlenku srebra do postaci metalicznej oraz częściowego przekształcenia bimetalicznych posegregowanych krystalitów do heterostruktury i oddzielnych cząstek platyny i srebra. Skutkowało to pojawieniem się wyraźnego pasma charakterystycznego dla Ag^0 na widmie UV-Vis. Jak widać na rysunku 11. w pracy [II], pasmo od metalicznego srebra po reakcji utleniania metanolu w zakresie 373 – 473 K, znacząco spadało, co sugerowało reutlenianie srebra metalicznego. Powstający formaldehyd w zakresie 373 – 573 K powodował ponowną redukcję srebra kationowego do postaci metalicznej, co obserwowano w postaci ponownego wzrostu intensywności pasma około 400 nm na widmie UV-vis. Zatem zmiana stopni utlenienia srebra (Rys. 10.) oraz preferencja srebra do migracji na powierzchnię układów bimetalicznych była główną przyczyną zmian selektywności katalizatora ze zmianą temperatury.



Rys. 10. Schemat przedstawiający podatność srebra na zmiany stopni utlenienia w trakcie aktywacji i reakcji utleniania metanolu

Ciekawą rolę pełnił niob/tantal wbudowany w strukturę MCF. Metale te odgrywały raczej rolę promotora niż fazy aktywnej. Dowodem na to była niewielka aktywność samych nośników NbMCF i TaMCF (praca [II]). W katalizatorach bimetalicznych oddziaływanie srebra i platyny z niobem/tantalem stabilizowało układy platynowo-srebrowe, co postulowano na podstawie widm UV-Vis dla PtAg/NbMCF-M po aktywacji i reakcji utleniania metanolu. Stabilizacja cząstek bimetalicznych była bardziej efektywna w materiałach otrzymanych przez osadzanie faz aktywnych na grupach aminowych, niż tiolowych. Skutkowało to większą stabilnością katalizatorów PtAg/NbMCF-A i PtAg/TaMCF-A niż PtAg/NbMCF-M i PtAg/TaMCF-M w utlenianiu metanolu prowadzonym w układzie *operando* (praca [II] - Rys. 7.) oraz większą selektywnością do formaldehydu w reakcji prowadzonej w klasycznym reaktorze przepływowym (praca [II] - Rys. 9.).

Podsumowując, przeprowadzone testy katalityczne w reakcji utleniania metanolu w połączeniu z wnikliwą analizą właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów monometalicznych i bimetalicznych zawierających platynę i/lub srebro pozwoliły na wyznaczenie korelacji między dyspersją, rodzajem faz aktywnych, typem bimetalicznej struktury platynowo-srebrowej a aktywnością i selektywnością

3.5. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania propenu

reakcji utleniania metanolu prowadzonej w fazie gazowej. Aktywność układów platynowo-srebrowych determinowana była przede wszystkim przez synergiczne oddziaływania między platyną i srebrem oraz dyspersją faz aktywnych, natomiast selektywność – rodzajem centrów aktywnych oraz typem struktury cząstek bimetalicznych. Wykazano, iż odpowiednio dobrane: rodzaj nośnika, warunki preparatyki, ilości wprowadzanych faz aktywnych oraz warunki aktywacji pozwalają na sterowanie aktywnością i selektywnością katalizatorów platynowo-srebrowych w reakcji utleniania metanolu. Otrzymano kilka katalizatorów bimetalicznych wysoce aktywnych i selektywnych. Wyzwaniem nie do końca jeszcze zrealizowanym w ramach pracy doktorskiej, jest bardziej efektywne ustabilizowanie cząstek bimetalicznych, ale stanowi to kierunek dalszych badań.

3.5. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania propenu

Katalizatory platynowo-srebrowe zawierające nadmiar srebra w stosunku do platyny przebadano także w reakcji utleniania propenu, przeprowadzonej w reaktorze ze stałym złożem (praca [IV]). Monometaliczny katalizator platynowy był aktywny ale nieselektywny, podczas gdy monometaliczny materiał srebrowy okazał się zupełnie nieefektywny (niska aktywność i brak selektywności).

Niestety katalizatory bimetaliczne nie wykazywały poprawy aktywności tak jak w przypadku reakcji utleniania metanolu, ale na uwagę zasługiwała znacząca poprawa selektywności. Przy zbliżonej konwersji propenu w temperaturze 523 K (1,8 %) na Ag/M i AgPt(4)/M odnotowano selektywność do akroleiny równą odpowiednio 3,3 % i 57,0 %. Warto zwrócić uwagę, iż materiał AgPt(4)/M to ten sam katalizator, który jako jedyny po aktywacji w przepływie argonu wykazywał obecność dużych krystalitów stopu Pt-Ag (oznaczony jako 0.5Pt2Ag/M w pracy [III]).

Analiza widm XAS materiałów świeżych (kalcynowanych), po aktywacji w 673 K w przepływie azotu oraz po reakcji utleniania propenu potwierdziła zmiany zachodzące w katalizatorach platynowo-srebrowych podczas kolejnych etapów. Ponownie odnotowano zmienność stopni utlenienia oraz mobilność srebra w układach platynowo-srebrowych, które prowadziły do przekształcania struktury stopu w heterostrukturę. Jediną cechą katalizatora AgPt(4)/M, wyróżniającą go spośród innych była zbliżona dyspersja cząstek platyny i srebra. Można przypuszczać, iż wpływało to na poprawę selektywności w reakcji utleniania propenu. Dodatkowo dowiedziono, iż w reakcji utleniania propenu, podobnie jak w reakcji utleniania metanolu, kluczowe znaczenie miała chemisorpcja tlenu na centrach srebrowych.

Podsumowując, układy platynowo-srebrowe osadzone na mezoporowatych piankach komórkowych MCF i NbMCF, aktywne w reakcji utleniania metanolu, nie wykazywały znaczącej aktywności w reakcji utleniania propenu ale pozwalały na osiągnięcie wysokiej selektywności do akroleiny, w przeciwieństwie do katalizatorów monometalicznych. Przeprowadzone badania XAS skorelowane z procesem

3.5. Aktywność katalityczna w reakcji utleniania propenu

utleniania propenu dały lepszy obraz zmian zachodzących w trakcie aktywacji katalizatorów zawierających platynę i/lub srebro i tym samym jeszcze bardziej uświadomiły znaczenie szczegółowej charakterystyki materiałów, zwłaszcza w przypadku mobilnych i zmiennych faz aktywnych jakimi są cząstki platynowo-srebrowe.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania przeprowadzone w ramach przedstawionej pracy doktorskiej wpisały się w zapotrzebowanie na nowe, aktywne i selektywne katalizatory przemysłowych procesów utleniania prowadzonych w niskich temperaturach. Otrzymano i szczegółowo scharakteryzowano monometaliczne i bimetaliczne katalizatory platynowo-srebrowe. Do nowatorskich elementów rozprawy należało: zastosowanie mezoporowatej pianki komórkowej: krzemionkowej (MCF) oraz metalokrzemianowej (NbMCF, TaMCF) jako nośników dla platyny i srebra; analiza czynników determinujących właściwości fizykochemiczne nanocząstek platynowo-srebrowych oraz wyznaczenie korelacji między dyspersją, rodzajem centrów aktywnych i struktur platynowo-srebrowych a właściwościami katalitycznymi w reakcjach utleniania (metanolu i propenu), a w szczególności utleniania metanolu.

Wyniki przedstawione w pracach [I-IV], które stanowią podstawę przedłożonej pracy doktorskiej, doprowadziły do następujących wniosków.

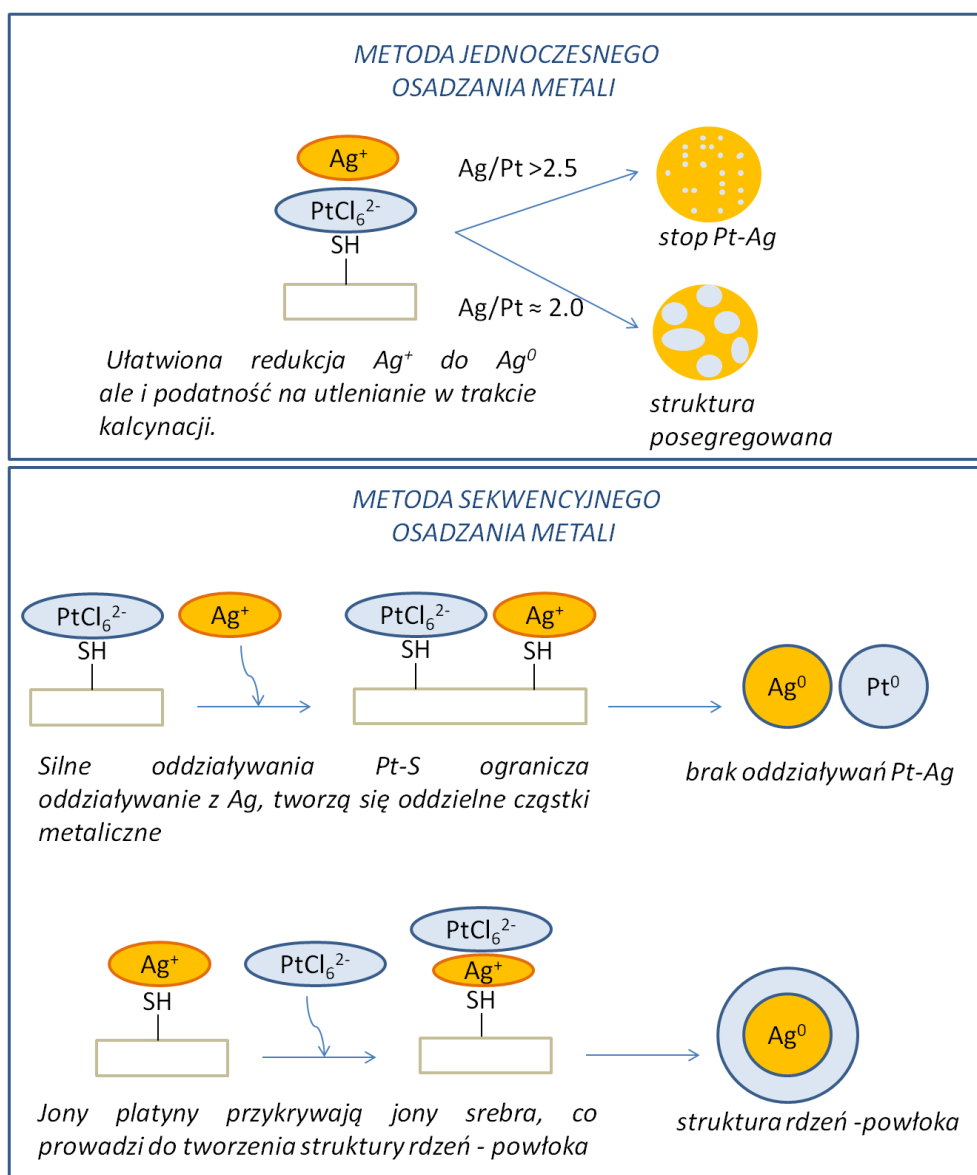
Właściwości struktury, tekstury i powierzchni katalizatorów

1. Otrzymane mezoporowate pianki komórkowe MCF, NbMCF i TaMCF cechowały się wysoką powierzchnią właściwą (około 700 m²/g) oraz jednorodnością struktury (brak fazy SBA-15). Wprowadzenie niobu lub tantalum w strukturę krzemionki MCF powodowało wzrost powierzchni właściwej. Modyfikacja nośników platyną i/lub srebrem skutkowało nieznacznym spadkiem powierzchni właściwej oraz objętości komór, co wskazuje na lokalizację faz aktywnych wewnątrz porów przy zachowaniu pierwotnej struktury nośników.
2. Struktura i skład nośnika miały istotne znaczenie dla efektywności jego funkcjonalizacji organosilanem (APTMS lub MPTMS). Większa powierzchnia właściwa nośnika oraz obecność Nb lub Ta w jego strukturze sprzyja zakotwiczaniu większej liczby grup tiolowych lub aminowych na powierzchni MCF, NbMCF i TaMCF.
3. Wydajność osadzania platyny i srebra zależała od: środowiska preparatyki, rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni nośnika, obecności Nb/Ta w strukturze MCF oraz metody graftingu. Zastosowanie wodnych roztworów prekursorów metali oraz metody jednoczesnego „zakotwiczania” jonów metali dawało najlepsze rezultaty. Wprowadzenie platyny było bardziej skuteczne w obecności grup tiolowych, z powodu większego powinowactwa siarki do platyny niż do srebra. Z kolei silne oddziaływanie Ag-Nb zwiększało efektywność wprowadzenia srebrowej fazy aktywnej.
4. W otrzymanych katalizatorach bimetalicznych platyna i srebro występowały zarówno w postaci krystalitów metalicznych Ag⁰, Pt⁰ jak i tlenków Ag₂O, Pt_xO_y. Można wnioskować jedynie o większej lub mniejszej zawartości

4. Podsumowanie i wnioski

poszczególnych form. W większości katalizatorów bimetalicznych stwierdzono obecność cząstek bimetalicznych oraz oddziaływania Pt-Ag.

5. Struktura bimetalicznych cząstek platynowo-srebrowych zależała od sposobu wprowadzania oraz ilości metali (Rys. 11.) Tylko w wyniku sekwencyjnego (etapowego) wprowadzania jonów metali w 1Ag2Pt/M-A, powstały cząstki typu rdzeń-powłoka. Przy zastosowaniu metody jednoczesnego osadzania metali, czynnikiem determinującym rodzaj bimetalicznych nanokrystalitów platynowo-srebrowych był wzajemny molowy stosunek Ag/Pt. Tworzenie cząstek stopu uwarunkowane było dużym nadmiarem srebra w stosunku do platyny ($Ag/Pt > 2,5$). Bardziej posegregowaną strukturę bimetaliczną uzyskano przy stosunku molowym Ag/Pt równym około 2,0, zatem przy mniejszym nadmiarze srebra.



Rys. 10. Schemat przedstawiający wpływ metody preparatyki i ilości metali na formę tworzonej fazy aktywnej w katalizatorach platynowo-srebrowych.

4. Podsumowanie i wnioski

6. Aktywacja katalizatorów znacząco wpływała na stopnie utlenienia srebra oraz na strukturę cząstek bimetalicznych, natomiast nie miała wpływu na krystalicy platyny. Przyczyną niestabilności układów platynowo-srebrowych była łatwa zmiana stopni utlenienia srebra oraz preferencja krystalitów srebra do migracji na powierzchnię cząstek bimetalicznych. Aktywacja w 673 K w przepływie argonu powodowała redukcję srebra kationowego oraz częściową segregację cząstek bimetalicznych. Struktura posegregowana ulegała przekształceniu do heterostruktury lub oddzielnych cząstek faz aktywnych, natomiast krystalicy stopu - do struktury posegregowanej lub oddzielnych faz aktywnych. Aktywacja katalizatorów w wodorze skutkowała większym stopniem segregacji układów bimetalicznych niż aktywacja w gazie obojętnym.
7. Dyspersję platyny i srebra determinowały przede wszystkim rodzaj nośnika oraz rodzaj grup funkcyjnych, przez które nanoszone były fazy aktywne. Najmniejszą dyspersję faz aktywnych uzyskano na komercyjnej krzemionce amorficznej, natomiast największą na metalokrzemianach NbMCF, TaMCF. Większa powierzchnia mezoporowatych nośników oraz oddziaływania między metalami w strukturze nośnika a fazami aktywnymi ograniczała aglomerację srebra i platyny. Ponadto, funkcjonalizacja nośnika za pomocą MPTMS również zwiększała dyspersję platyny i srebra.

Właściwości katalityczne w reakcjach utleniania metanolu i propenu

8. Monometaliczne katalizatory platynowe i srebrowe wykazywały zupełnie odmienne zachowanie w reakcji utleniania metanolu. Katalizatory platynowe były wysoce aktywne w niskotemperaturowym całkowitym utlenianiu metanolu, a ich aktywność wzrastała w obecności większych krystalitów platyny. Katalizatory srebrowe aktywowały się dopiero w 473 – 523 K, a ich selektywność zależała od warunków aktywacji i tym samym stopnia utlenienia srebra. Obecność tlenku srebra zwiększała selektywność utlenienia metanolu do mrówczanu metylu, podczas gdy zredukowane srebro faworyzowało proces całkowitego utleniania substratu.
9. Materiały platynowo-srebrowe, w których stwierdzono obecność bimetalicznych cząstek oraz oddziaływania Pt-Ag, wykazywały wyższą aktywność w reakcji utleniania metanolu niż katalizatory srebrowe lub bimetaliczne, nie wykazujące oddziaływań między fazami aktywnymi. Aktywacja w przepływie wodoru skutkowała większym stopniem segregacji cząstek bimetalicznych, co powodowało obniżenie aktywności katalizatorów. Potwierdziło to hipotezę, iż synergiczne oddziaływanie między platyną i srebrem jest kluczowe dla uzyskania efektywnego katalizatora utleniania metanolu.
10. Katalizatory bimetaliczne otrzymane przez zakotwiczenie metali przez grupy tiolowe z MPTMS wykazywały wyższą aktywność w reakcji utleniania

4. Podsumowanie i wnioski

metanolu niż materiały bazujące na nośniku z grupami aminowymi (z APTMS). Było to spowodowane większą dyspersją faz aktywnych w pierwszej grupie katalizatorów, która była kolejnym czynnikiem determinującym wysoką aktywność katalizatorów platynowo-srebrowych.

11. Selektowność utleniania metanolu była zależna od dominujących form platyny i srebra oraz rodzaju struktury cząstek bimetalicznych. Struktura typu rdzeń-powłoka (w której platyna przykrywała srebro) oraz oddzielne cząstki faz aktywnych, prowadziły do całkowitego utleniania metanolu. Struktura posegregowana bądź heterostruktura determinowała tworzenie formaldehydu, natomiast stop platynowo-srebrowy faworyzował utlenianie metanolu do mrówczanu metylu.
12. Platyna i/lub srebro osadzone na mezoporowatych piankach komórkowych, wysoce aktywne i selektywne w reakcji utleniania metanolu wykazały znacznie niższą aktywność w procesie utleniania propenu. Pomimo niewielkiej aktywności katalizatorów platynowo-srebrowych, odnotowano znaczny wzrost selektywności utleniania propenu do akroleiny przy przejściu od katalizatora monometalicznego do bimetalicznego.

5. Bibliografia

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, *Catal. Today* 197 (2012) 190–205.
- [2] X. Liu, D. Wang, Y. Li, *Nano Today* 7 (2012) 448–466.
- [3] D. Wang, Y. Li, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1044–1060.
- [4] L. Gucci, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 13–29.
- [5] J. Liu, A. Wang, Y. Chi, H. Lin, C. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 40–43.
- [6] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydaw. Nauk. PWN (1993) 35–38.
- [7] Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R.E. Winans, J.W. Elam, R.J. Meyer, P.C. Redfern, D. Teschner, R. Schloegl, M.J. Pellin, L.A. Curtiss, S. Vajda, *Science*, 328 (2010) 224–228.
- [8] X. Chen, J. Chen, Y. Zhao, M. Chen, H. Wan, *Chinese J. Catal.* 33 (2012) 1901–1905.
- [9] M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 8–14.
- [10] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A Gen.* 283 (2005) 165–175.
- [11] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, Y. Mizukoshi, T.A. Yamamoto, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2012) 306–314.
- [12] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10483–10491.
- [13] Z. Peng, H. Yang, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1546–1551.
- [14] M. Banerjee, B. Dey, J. Talukdar, M. Chandra Kalita, *Energy* 69 (2014) 695–699.
- [15] L. Álvarez-Contreras, I. Alonso-Lemus, G.G. Botte, Y. Verde-Gómez, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013).
- [16] L. Chen, W. Zhao, Y. Jiao, X. He, J. Wang, Y. Zhang, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 68 (2007) 484–490.
- [17] A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M.B. Vukmirovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, M. Mavrikakis, *Top. Catal.* (2007) 276–284.
- [18] T. Benkó, A. Beck, K. Frey, D.F. Srankó, O. Geszti, G. Sáfrán, B. Maróti, Z. Schay, *Appl. Catal. A Gen.* 479 (2014) 103–111.
- [19] A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Catal.* 233 (2005) 186–197.

5. Bibliografia

- [20] I. Sobczak, E. Dembowski, *J. Mol. Catal. A Chem.* 409 (2015) 137–148.
- [21] R.P. Doherty, J.-M. Krafft, C. Méthivier, S. Casale, H. Remita, C. Louis, C. Thomas, *J. Catal.* 287 (2012) 102–113.
- [22] H. Zhang, N. Toshima, *J. Colloid Interface Sci.* 394 (2013) 166–176.
- [23] Y. Wei, Z. Zhao, B. Jin, X. Yu, J. Jiao, K. Li, J. Liu, *Catal. Today* 251 (2015) 103–113.
- [24] J. Zeng, J. Yang, J.Y. Lee, W. Zhou, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24606–24611.
- [25] T. Komatsu, A. Tamura, *J. Catal.* 258 (2008) 306–314.
- [26] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, H. Daimon, T.A. Yamamoto, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4787–4797.
- [27] A.S. Duke, K. Xie, J.R. Monnier, D.A. Chen, *Surf. Sci.* 657 (2017) 35–43.
- [28] K. Shin, D.H. Kim, H.M. Lee, *ChemSusChem* 6 (2013) 1044–1049.
- [29] Q. Zhang, G. Chai, Y. Guo, W. Zhan, Y. Guo, L. Wang, Y. Wang, G. Lu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 424 (2016) 65–76.
- [30] J. Czaplinska, I. Sobczak, M. Ziolk, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 12796–12810.
- [31] A.Q. Wang, C.M. Chang, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860–18867.
- [32] T.A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino, H. Nitani, *Appl. Catal. A Gen.* 387 (2010) 195–202.
- [33] P.M. More, D.L. Nguyen, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A.S. Mamede, P. Granger, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 11–20.
- [34] M. Haruta, *Catal. Surv. Japan* 1 (1997) 61–73.
- [35] I. Sobczak, J. Grams, M. Ziolk, *Microporous Mesoporous Mater.* 99 (2007) 345–354.
- [36] T. Fujitani, I. Nakamura, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10144–10147.
- [37] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harlé, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10832–10841.
- [38] D. Park, S.M. Kim, S.H. Kim, J.Y. Yun, J.Y. Park, *Appl. Catal. A Gen.* 480 (2014) 25–33.
- [39] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [40] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 10834–10843.

5. Bibliografia

- [41] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131–149.
- [42] D. Zhao, *Science*, 279 (1998) 548–552.
- [43] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254–255.
- [44] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P.D. Yang, D.Y. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying, *Langmuir* 16 (2000) 8291–8295.
- [45] K. Stawicka, I. Sobczak, M. Trejda, B. Sulikowski, M. Ziolk, *Microporous Mesoporous Mater.* 155 (2012) 143–152.
- [46] Z. Rdzawski, M. Pawlyta, *Pr. Kom. Nauk Tech. PAU VI* (2013) 41–50.
- [47] A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 10120–10125.
- [48] C.H. Jung, J. Yun, K. Qadir, B. Naik, J.Y. Yun, J.Y. Park, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 171–176.
- [49] Y.J. Mergler, A. Van Aalst, J. Van Delft, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B Environ.* 10 (1996) 245–261.
- [50] J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao, J. Li, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 197–217.
- [51] L. Usón, M.G. Colmenares, J.L. Hueso, V. Sebastián, F. Balas, M. Arruebo, J. Santamaría, *Catal. Today* 227 (2014) 179–186.
- [52] Z. Zhang, Z. Jiang, W. Shanguan, *Catal. Today* 264 (2016) 270–278.
- [53] M.S. Avila, C.I. Vignatti, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 52–59.
- [54] S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J.L. Figueiredo, J.P. Pirard, J.R. Regalbutto, *J. Catal.* 261 (2009) 23–33.
- [55] X. Li, W. Zheng, H. Pan, Y. Yu, L. Chen, P. Wu, *J. Catal.* 300 (2013) 9–19.
- [56] S. Santiago-Pedro, V. Tamayo-Galván, T. Viveros-García, *Catal. Today* 213 (2013) 101–108.
- [57] A. Bleeker, G.E. Schaller, *Adv. Catal.* 35 (1987) 265–321.
- [58] W. Sachtler, *Adv. Catal.* 35 (1981) 127–149.
- [59] W.L. Dai, Y. Cao, L.P. Ren, X.L. Yang, J.H. Xu, H.X. Li, H.Y. He, K.N. Fan, *J. Catal.* 228 (2004) 80–91.
- [60] M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal. A Gen.* 238 (2003) 211–222.
- [61] L. Zhang, C. Zhang, H. He, *J. Catal.* 261 (2009) 101–109.

5. Bibliografia

- [62] X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 237 (2006) 79–93.
- [63] L. Zhang, H. He, *J. Catal.* 268 (2009) 18–25.
- [64] V. Purcar, D. Donescu, C. Petcu, R. Luque, D.J. Macquarrie, *Appl. Catal. A Gen.* 363 (2009) 122–128.
- [65] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina, *Catal. Today* (2015).
- [66] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 395–400.
- [67] D. Chen, Z. Qu, Y. Lv, X. Lu, W. Chen, X. Gao, *J. Mol. Catal. A Chem.* 404–405 (2015) 98–105.
- [68] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu, *Catal. Today* 175 (2011) 338–345.
- [69] M. Männikkö, M. Skoglundh, H.H. Ingelsten, *Appl. Catal. B Environ.* 119–120 (2012) 256–266.
- [70] F. Gunnarsson, H. Kannisto, M. Skoglundh, H. Härelind, *Appl. Catal. B Environ.* 152–153 (2014) 218–225.
- [71] H. Kannisto, X. Karatzas, J. Edvardsson, L.J. Pettersson, H.H. Ingelsten, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 74–83.
- [72] L. Valanidou, C. Theologides, A.A. Zorpas, P.G. Savva, C.N. Costa, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 164–176.
- [73] J.H. Lee, S.J. Schmiegel, S.H. Oh, *Appl. Catal. A Gen.* 342 (2008) 78–86.
- [74] H. Kannisto, H.H. Ingelsten, M. Skoglundh, *J. Mol. Catal. A Chem.* 302 (2009) 86–96.
- [75] C. Wen, A. Yin, W.L. Dai, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 730–741.
- [76] R.A. Sheldon, *Catal. Today* 247 (2015) 4–13.
- [77] C.M. Doudna, M.F. Bertino, F.D. Blum, A.T. Tokuhira, D. Lahiri-Dey, S. Chattopadhyay, J. Terry, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2966–2970.
- [78] G.-T. Fu, R.-G. Ma, X.-Q. Gao, Y. Chen, Y.-W. Tang, T.-H. Lu, J.-M. Lee, *Nanoscale* 6 (2014) 12310–12314.
- [79] J. Gao, X. Ren, D. Chen, F. Tang, J. Ren, *Scr. Mater.* 57 (2007) 687–690.
- [80] K. Kim, K.L. Kim, K.S. Shin, *J. Phys. Chem. C* (2011) 23374–23380.
- [81] M.L. Wu, L.B. Lai, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 244 (2004) 149–157.
- [82] W. He, X. Wu, J. Liu, X. Hu, K. Zhang, S. Hou, W. Zhou, S. Xie, *Chem. Mater.* 22

5. Bibliografia

- (2010) 2988–2994.
- [83] Z. Peng, H. You, H. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3734–3741.
- [84] M.M. Jeff Greeley, Jens K. Norskov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 50 (1999) 79–115.
- [85] B.J. Hwang, S. Murugesan, S. Kumar, C. Chen, R. Chang, D. Liu, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* (2008) 2370–2377.
- [86] V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, E.B. Mikheykina, L.A. Avakyan, V.Y. Murzin, Y. V. Zubavichus, I. Zizak, V.E. Guterman, L.A. Bugaev, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 3217–3227.
- [87] Y. Han, J. Zhou, W. Wang, H. Wan, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 172–179.
- [88] S.Y. Hwang, C. Zhang, E. Yurchekfrod, Z. Peng, *J. Phys. Chem. C* (2014), 28739–28745.
- [89] M.T. Schaal, A.C. Pickerell, C.T. Williams, J.R. Monnier, *J. Catal.* 254 (2008) 131–143.
- [90] M.T. Schaal, M.P. Hyman, M. Rangan, S. Ma, C.T. Williams, J.R. Monnier, J.W. Medlin, *Surf. Sci.* 603 (2009) 690–696.
- [91] M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, S. Pikus, *Microporous Mesoporous Mater.* 227 (2016) 228–241.
- [92] J.M. Tatibouet, *Appl. Catal. A Gen.*, 148 (1997) 213–252.
- [93] N. Shimoda, S. Umehara, M. Kasahara, T. Hongo, A. Yamazaki, S. Satokawa, *Appl. Catal. A Gen.* 507 (2015) 56–64.
- [94] K. Tzortzatou, E. Grigoropoulou, *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 45 (2010) 534–541.
- [95] J. Florek-Milewska, P. Decyk, M. Ziolk, *Appl. Catal. A Gen.* 393 (2011) 215–224.
- [96] <https://mcgroup.co.uk/news/20140627/formaldehyde-production-exceed-52-mln-tonnes.html>, z dn. 18.04.2017
- [97] D. Gradecka, S. Czerczak, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 3 (49) (2006) 119–131.
- [98] G. Jenner, *Appl. Catal. A, Gen.* 121 (1995) 25–44.
- [99] J.S. Lee, J.C. Kim, Y.G. Kim, *Appl. Catal.* 57 (1990) 1–30.
- [100] K. Kähler, M.C. Holz, M. Rohe, A.C. Van Veen, M. Muhler, *J. Catal.* 299 (2013) 162–170.
- [101] G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 457–496.
- [102] M. Badlani, I.E. Wachs, *Catal. Letters* 75 (2001) 137–149.

5. Bibliografia

- [103] L.E. Briand, W.E. Farneth, I.E. Wachs, *Catal. Today* 62 (2000) 219–229.
- [104] T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3447–3459.
- [105] L. Cheng, C. Yin, F. Mehmood, B. Liu, J. Greeley, S. Lee, B. Lee, S. Seifert, R.E. Winans, D. Teschner, R. Schlögl, S. Vajda, *L.A. Curtiss, ACS Catal.* 4 (2014) 32–39.
- [106] S.V. Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlögl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss, S. Vajda, Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, *J., Science* 328 (2010) 224–228.
- [107] S. Ghosh, S.S. Acharyya, R. Tiwari, B. Sarkar, R.K. Singha, C. Pendem, T. Sasaki, R. Bal, *ACS Catal.* 4 (2014) 2169–2174.
- [108] G. Lu, X. Zuo, *Catal. Letters* 58 (1999) 67–70.
- [109] J. Lu, J.J. Bravo-Suárez, A. Takahashi, M. Haruta, S.T. Oyama, *J. Catal.* 232 (2005) 85–95.
- [110] L.M. Molina, S. Lee, K. Sell, G. Barcaro, A. Fortunelli, B. Lee, S. Seifert, R.E. Winans, J.W. Elam, M.J. Pellin, I. Barke, V. Von Oeynhausen, Y. Lei, R.J. Meyer, J.A. Alonso, A. Fraile Rodríguez, A. Kleibert, S. Giorgio, C.R. Henry, K.H. Meiwes-Broer, S. Vajda, *Catal. Today* 160 (2011) 116–130.
- [111] H. Nakatsuji, H. Nakai, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 404–408.
- [112] Y. Cui, Y. Xia, J. Zhao, L. Li, T. Fu, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, *Appl. Catal. A Gen.* 482 (2014) 179–188.
- [113] W. Song, D.M. Perez Ferrandez, L. Van Haandel, P. Liu, T.A. Nijhuis, E.J.M. Hensen, *ACS Catal.* 5 (2015) 1100–1111.
- [114] D.T. Duc, H.N. Ha, R. Fehrmann, A. Riisager, M.T. Le, *Res. Chem. Intermed.* 37 (2011) 605–616.
- [115] K. Schuh, W. Kleist, M. Høj, V. Trouillet, P. Beato, A.D. Jensen, G.R. Patzke, J.D. Grunwaldt, *Appl. Catal. A Gen.* 482 (2014) 145–156.
- [116] Z. Zhai, A.B. Getsoian, A.T. Bell, *J. Catal.* 308 (2013) 25–36.
- [117] C. Adams, *J. Catal.* 3 (1964) 549–558.
- [118] M. Imachi, R.L. Kuczkowski, J.T. Groves, N.W. Cant, *J. Catal.* 82 (1983) 355–364.
- [119] J. Wan, R. Ran, M. Li, X. Wu, D. Weng, *J. Mol. Catal. A Chem.* 383–384 (2014) 194–202.
- [120] K. Stawicka, M. Trejda, M. Ziolk, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 325–334.
- [121] M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolk, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 404–412.

5. Bibliografia

- [122] M. Najbar, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, wyd. UJ (1998).
- [123] M. Ziolek, I. Nowak, *Catal. Today* 78 (2003) 543–553.
- [124] V. Boffa, J.E. ten Elshof, R. Garcia, D.H.A. Blank, *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 202–209.
- [125] H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W.D. Michalak, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* 13 (2013) 2976–2979.
- [126] H. Wang, K. An, A. Sapi, F. Liu, G.A. Somorjai, *Catal. Letters* 144 (2014) 1930–1938.
- [127] W. Tu, Y.H. Chin, *J. Catal.* 313 (2014) 55–69.

6. SPIS OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Spis wszystkich publikacji

1. J. Czaplińska, I. Sobczak, M. Ziółek, *Bimetallic AgCu/SBA-15 System: The Effect of Metal Loading and Treatment of Catalyst on Surface Properties*, Journal of Physical Chemistry C, (2014) 12796- 12810, IF_{pięcioletni} = 4.509
2. J. Czaplińska, P. Decyk, M. Ziółek, *Surface properties and catalytic performance of Pt-Ag supported on silica – the effect of preparation methods*, Applied Catalysis A: General 504 (2015) 361–372, IF_{pięcioletni} = 4.403
3. J. Wiśniewska, M. Ziółek, M. Daturi, N. Artioli, *The effect of niobium and tantalum on physicochemical and catalytic properties of silver and platinum catalysts based on MCF mesoporous cellular foams*, Journal of Catalysis 336 (2016) 58–75; IF_{pięcioletni} = 7.482
4. J. Wiśniewska, M. Ziółek, *Formation of Pt–Ag alloy on different silicas – surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol*, RSC Adv. 7 (2017) 9534–9544; IF_{pięcioletni} = 3.289.
5. J. Wiśniewska, C.-M. Yang, M. Ziółek, *Changes in bimetallic silver - platinum catalysts upon activation and propene oxidation studied by X-ray absorption spectroscopy*, praca wysłana do Physical Chemistry Chemical Physics, IF_{pięcioletni} =4.449

Wystąpienia na konferencjach

Przed rozpoczęciem doktoratu

1. J. Czaplińska, I. Sobczak, M. Ziółek, *New Ag-Cu bimetallic system based on SBA-15- physicochemical and catalytic properties*, XLV Polish annual conference on catalysis, Kraków (Polska) 13-15.03. 2013 – **komunikat ustny**

Po rozpoczęciu doktoratu

2. J. Czaplińska, I. Sobczak, M. Ziółek, *Surface and catalytic properties of silver and copper containing SBA-15*, School of Molecular Sieves, Praga (Czechy) 17 – 18.03.2014 , Praga – **komunikat ustny**
3. J. Czaplińska, I. Sobczak, M. Ziółek *Bimetallic AgCu-SBA-15 System - the effect of metal loading and preparation method on surface and catalytic properties*, 6th FEZA Conference, Lipsk (Niemcy) 8-11.09 2014, - **poster i krótki komunikat ustny**
4. J. Czaplińska, I. Sobczak, M. Ziółek, *Bimetallic AgCu/SBA-15 system- the effect of metal loading and treatment of catalysts on surface properties*, 2nd Euro-Asia Zeolite Conference, Nicea (Francja) 25-28.01.2015 – **poster**

6. Spis osiągnięć naukowych

5. J. Wiśniewska, M. Ziółek, M. Daturi, N. Artioli, *Surface properties and catalytic performance of Pt-Ag supported on Nb and Ta modified MCF materials*, XX Forum Zeolitowe, Stryszawa (Polska) 22-26.09.2015 - **komunikat ustny**
6. J. Wiśniewska, M. Ziółek, M. Daturi, N. Artioli, *The effect of niobium and tantalum on physicochemical and catalytic properties of silver and platinum catalysts based on MCF mesoporous cellular foams*, The 16th International Congress on Catalysis ICC 2016, Pekin (Republika Chińska) 03.- 08.07. 2016- **poster**
7. J. Wiśniewska, M. Ziółek, Ch.-M. Yang, *Katalizatory platynowo-srebrowe na nośnikach MCF i NbMCF - właściwości fizykochemiczne i katalityczne*, 59.Naukowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań (Polska) 19.- 23.09.2016- **komunikat ustny**.
8. J. Wiśniewska, M. Ziółek, *The effect of metals amount on bimetallic Pt-Ag structures loaded on amorphous silica and mesoporous cellular foam (MCF)*, International Workshop on Functional Nanoporous Materials "FuNaM", Kraków (Polska) 13.-14.10.2016 – **poster**
9. J. Wiśniewska, M. Ziółek, *Bimetallic Pt-Ag system - the effect of metal loading and treatment of catalyst on its physicochemical and catalytic properties*, XXI Forum Zeolitowe, Boszkowo (Polska) 07.-11.2017 – **komunikat ustny**
Zaakceptowane do prezentacji
10. J. Wiśniewska, M. Ziółek, *Pt-Ag alloy supported on Mesoporous Cellular Foams and silica - surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol*, 7th FEZA Conference "The Zeolites: Materials with Engineered Properties", Sophia (Bułgaria) 03.-07.2017 – **komunikat ustny**
11. J. Wiśniewska, M. Ziółek, *Methanol oxidation over Pt-Ag bimetallic catalysts – the effect of bimetallic structure on catalytic activity*, 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Kraków (Polska) 03.-08.2017 – **komunikat ustny**

Przyznane granty na badania

Grant przyznany przez Narodowe Centrum Nauki w Krakowie w ramach konkursu Preludium (10 edycja), nr grantu 2015/19/N/ST5/00501, jako kierownik grantu w okresie od 22.09.2016 do 22.09.2018.

Staże w placówkach naukowo-badawczych:

28.01.2015-28.04.2015

Université de Caen Basse Normandie, *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS)*
ENSICEAN w Caen (Francja)

6. Spis osiągnięć naukowych

Opiekun naukowy: Prof. Marco Daturi

Finansowany w ramach programu Erasmus+ (rok akademicki 2014/2015)

30.12.2015- 30.06.2016

National Tsing Hua University, Chemistry Department, w Hsinchu (Tajwan)

Opiekun naukowy: Prof. Chia-Min Yang

Finansowany w ramach projektu EURASIACAT: Advanced Education European-Asiatic Exchange Programme in Materials Science and Catalysis, Erasmus Mundus

Wyróżnienia przyznane po rozpoczęciu doktoratu

Nagrody zespołowe przyznane przez JM Rektora UAM za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2014/2015 (II stopnia) i w 2015/2016 (III stopnia).

7. ZAŁĄCZNIKI - PUBLIKACJE WCHODZĄCE W ZAKRES ROZPRAWY
DOKTORSKIEJ

1. Joanna Czaplińska, Piotr Decyk, Maria Ziótek, *Surface properties and catalytic performance of Pt-Ag supported on silica – the effect of preparation methods*, Applied Catalysis A: General 504 (2015) 361–372, IF_{pięcioletni} = 4.403
2. Joanna Wiśniewska, Maria Ziótek, Marco Daturi, Nancy Artioli, *The effect of niobium and tantalum on physicochemical and catalytic properties of silver and platinum catalysts based on MCF mesoporous cellular foams*, Journal of Catalysis 336 (2016) 58–75; IF_{pięcioletni} = 7.482
3. Joanna Wiśniewska, Maria Ziótek, *Formation of Pt–Ag alloy on different silicas – surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol*, RSC Adv., 7 (2017) 9534–9544; IF_{pięcioletni} = 3.289.
4. Joanna Wiśniewska, Chia-Min Yang, Maria Ziótek, *Changes in bimetallic silver - platinum catalysts upon activation and propene oxidation studied by X-ray absorption spectroscopy*, praca wysłana do Physical Chemistry Chemical Physics; IF_{pięcioletni} = 4.449