

**dr Waldemar Nowicki**

***„Ocena przydatności tlenkowego nośnika fazy metalicznej - synteza i modyfikacja”***

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowią cykl publikacji naukowych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora



UNIwersYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Poznań, 2019

## Spis treści

1. Imię i Nazwisko .....	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe .....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu .....	3
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789) .....	3
a) tytuł osiągnięcia naukowego .....	3
b) wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiącej osiągnięcie naukowe .....	4
c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	6
5. Wprowadzenie .....	6
6. Celem rozprawy habilitacyjnej .....	7
7. Charakterystyka zsyntezowanych materiałów .....	8
a) Modyfikacja powierzchni krzemionki obecnością drugiego tlenu .....	8
b) Modyfikacja powierzchni krzemionki poprzez immobilizację liganda aminowego i synteza powierzchniowych kompleksów metali jako prekursorów katalizatorów metalicznych .....	13
c) Katalizatory metaliczne zsyntetyzowane drogą redukcji powierzchniowych kompleksów platyny zdefiniowanych przy użyciu miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym .....	16
8. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej .....	19
9. Literatura .....	21
10. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych .....	24
11. Dalsze plany naukowo-badawcze .....	27

**1. Imię i Nazwisko:**

**Waldemar Nowicki**

**2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:**

- 2002- 2005           doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Promotor: Prof. dr hab. Emilia Wolska, 2005, Rozprawa doktorska pt. „Synteza i badanie struktury tlenków litowo-manganowych”
- 1994 - 1999           magister chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Promotor: Prof. dr hab. Emilia Wolska, 1999, Praca magisterska pt. „Rozkład kationów litu w sieci roztworów stałych  $\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  o strukturze spinelu”
- 1987 - 1992           technolog procesów chemicznych, 1992, Technikum Chemiczne im. J. Śniadeckiego w Gorzowie Wlkp.

**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu:**

- 2005 – obecnie           adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
- 1999 – 2005           pracownik inżynierijno – techniczny, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Magnetochemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

**4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):**

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

***„Ocena przydatności tlenkowego nośnika fazy metalicznej -  
synteza i modyfikacja”***

**b) wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiącej osiągnięcie naukowe:**

[H1] **W. Nowicki\***, G. Rypka, A. Kawałko, A. Tolińska, P. Kirszensztejn,  
Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gels obtained in a water-free environment.,  
J. Mater. Sci. (2014) 49, 4416–4422.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
2.37	2.73	2.99	30	70

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu doświadczeń, współuczestnictwie w przeprowadzeniu pomiarów, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 70 %.*

[H2] **W. Nowicki\***, Z. Piskula, P. Kirszensztejn,  
Characterisation of Acidic Properties of the Surface of SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> Obtained by Sol-Gel Method in Anhydrous Conditions,  
Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, Vol. 52, No. 5, pp. 786–792.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
0.71	0.67	0.68	20	75

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu i przeprowadzeniu eksperymentów, syntezie preparatów, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 75%.*

[H3] **W. Nowicki\***, A. Gasowska, P. Kirszensztejn,  
Investigation of interaction between the Pt(II) ions and aminosilane-modified silica surface in heterogeneous,  
Applied Surface Science 371 (2016) 494–503.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
3.15	3.78	4.44	35	80

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu doświadczeń, syntezie preparatów, przeprowadzeniu części eksperymentów, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80 %.*

[H4] **W. Nowicki\***, Z. S. Piskula, P. Kuźma, P. Kirszensztejn,  
Synthesis and characterization of a binary system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> prepared by combustion method,  
J. Sol-Gel Sci. Technol. (2017) 82:574 – 580.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
1.75	1.71	1.75	35	70

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu eksperymentów, syntezie preparatów, przeprowadzeniu części doświadczeń, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 70 %.*

[H5] **W. Nowicki\***, Z. Piskula, P. Kirszensztejn,  
 Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-MgO binary oxide system obtained by sol-gel method in anhydrous conditions,  
 Journal of Non-Crystalline Solids 482 (2018) 78–85.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
2.49	2.20	2.49	30	75

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu eksperymentów, przeprowadzeniu części pomiarów, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 75 %.*

[H6] **W. Nowicki\***, Z. Piskula, P. Kirszensztejn, D. Bartkowiak, E. Kemnitz, P. Kuźma,  
 A new way of assessing the interaction of a metallic phase precursor with a modified oxide support substrate as a source of information for predicting metal dispersion,  
 Arabian Journal of Chemistry (2018), [<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.015>].

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
2.97	4.00	2.97	35	45

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu eksperymentów, współudziale w syntezie preparatów i pomiarów XRD oraz testów katalitycznych, udział w interpretacji i dyskusji wyników, przygotowanie manuskryptu, dyskusja z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 45 %.*

[H7] **W. Nowicki\***

Structural studies of complexation of Cu(II) with aminosilane-modified silica surface in heterogeneous system in a wide range of pH,  
 Applied Surface Science 469 (2019) 566–572.

IF <sub>(rok publ.)</sub>	IF <sub>(5 lat)</sub>	IF <sub>(bieżący)</sub>	MNiSW	udział [%]
4.44	3.78	4.44	35	100

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie preparatów, przeprowadzeniu pomiarów, interpretacji i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami.*

*Mój udział procentowy szacuję na 100 %.*

*Podsumowanie prac [H1-H7]: IF<sub>(rok opublikowania)</sub>/IF<sub>(5lat)</sub>/IF<sub>(bieżący)</sub>*

*Sumaryczny IF siedmiu prac [H1-H7]: 17.88/18.46/19.77*

*Średni na pracę: 2.55/2.64/2.82*

-----  
*Suma punktów MSWiN siedmiu prac: 220*

*Średni MSWiN na pracę: 31.428*

-----  
*Średni udział % habilitanta: 73.57 %*

-----  
 \*- autor korespondencyjny

**c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

Zaprezentowany autoreferat, zatytułowany „Ocena przydatności tlenkowego nośnika fazy metalicznej - synteza i modyfikacja” jest omówieniem zbioru siedmiu publikacji naukowych [H1 - H7] wchodzących w skład jednotematycznego cyklu prac stanowiących podstawę wniosku ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Prace [H1 – H7] stanowiące wskazane osiągnięcie naukowe zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się na liście Journal Citation Reports.

Poniższy opis jest jedynie zwięzłą charakterystyką uzyskanych rezultatów i nie stanowi pełnego obrazu przeprowadzonych badań. Szczegóły dotyczące syntezy, metodyki badań, analizy wyników są zawarte w załączonych publikacjach wraz z towarzyszącymi im informacjami uzupełniającymi (tzw. Electronic Supporting Information).

## **5. Wprowadzenie**

Poszukiwanie nowych funkcjonalnych materiałów jest jednym z fundamentalnych zadań badań naukowych. Do najważniejszych i najczęściej modyfikowanych powierzchniowo materiałów należy amorficzny żel krzemionkowy czyli tlenek krzemu(IV). Częste i wszechstronne zastosowanie tego materiału wynika z jego szczególnych właściwości fizykochemicznych. Tlenek krzemu(IV) charakteryzuje się dużą stabilnością chemiczną i nie ulega znaczącym transformacjom nawet w bardzo wysokich temperaturach. Amorficzna postać tej substancji posiada bardzo trwałą budowę o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej i dobrej odporności na organiczne i nieorganiczne rozpuszczalniki. Dlatego też, możliwość modyfikowania właściwości powierzchniowych takich tlenków stanowiących dobre nośniki dla aktywnej fazy katalizatora od wielu dekad cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem katalityków [1-5]. Jedną z najprostszych, a w konsekwencji najbardziej obiecujących, z preparatywnego punktu widzenia, metod pozyskiwania tego rodzaju materiałów jest synteza zol - żel. Standardowa technika zol - żel pozwalająca pozyskać nośnik tlenkowy wymaga zastosowania polarnego rozpuszczalnika, silnego nieorganicznego kwasu (dla procesu zol - żel w środowisku kwaśnym) oraz wody jako niezbędnych składników układu żelującego.

Głównym problemem procesu żelowania jest kontrolowanie szybkości reakcji hydroliza – kondensacja. Generalnie, procesy te zachodzą bardzo szybko co ogranicza kontrolę mikrostruktury finalnego produktu. W podjętych badaniach zastosowałem modyfikacje tej powszechnie stosowanej metody syntezy. Modyfikacja ta polegała na

wyeliminowaniu wprowadzania wody do początkowego układu reakcyjnego. Syntezę krzemionki prowadzono w układzie dwuskładnikowym (ortokrzemian tetraetylu i kwasu octowego), w którym kwas pełnił rolę substratu, rozpuszczalnika oraz katalizatora. W początkowym okresie, reakcja acydolizy prowadziła do powstawania alkoholu etylowego. Alkohol reagując z kwasem octowym, sukcesywnie uwalniał wodę, której obecność prowadziła do wytwarzania grup siloksanowych w wyniku reakcji hydrolizy. Polikondensacja wytworzonych grup siloksanowych generuje trójwymiarową strukturę żelu. Synteza żeli w takim układzie pozwala na względnie skuteczną kontrolę procesu hydrolizy poprzez stopniowe wprowadzanie do środowiska reakcji wody jako produktu procesu estryfikacji. W kwaśnym środowisku pozwala to na uzyskanie znacznie bardziej rozgałęzionej przestrzennie sieci żelu w porównaniu do metody klasycznej. Metoda ta została zastosowana w naszych pracach i okazała się niezwykle przydatna w synteze układów mieszanych. Krzemionka otrzymana tą drogą charakteryzuje się wąskim monomodalnym rozkładem porów i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą (600 - 700 m<sup>2</sup>/g) [H1 - H7], zatem posiada ona porównywalne parametry teksturalne z krzemionką uzyskaną za pomocą metod z użyciem templaty. Ponadto, nośnik syntetyzowany tą drogą nie zawiera zanieczyszczeń nieorganicznych (np. Cl<sup>-</sup>), które migrując z wnętrza żelu na jego powierzchnię negatywnie wpływałyby na funkcję nośnika, a także na pracę otrzymanego na nim katalizatora. Opisana powyżej metoda syntezy materiału krzemionkowego była stosowana we wszystkich prezentowanych pracach [H1 - H7], a w dalszej części Autoreferatu będzie nazywana metodą „bezwodną”.

## 6. Cele rozprawy habilitacyjnej

Celem naukowym badań zaprezentowanych w ramach rozprawy habilitacyjnej było opracowanie metod syntezy nośnika krzemionkowego, które pozwolą otrzymać materiał o zdefiniowanej strukturze, a następnie poddać go modyfikacji w celu zwiększenia funkcjonalności jego powierzchni. Materiały te zostały wykorzystane jako nośniki katalizatorów metalicznej platyny. Badania nad syntezą i modyfikacją materiałów krzemionkowych można podzielić na trzy grupy:

1. Synteza i modyfikacja binarnych układów tlenkowych o zamiennej regulacji właściwości strukturalnych i powierzchniowych stanowiących nośnik aktywnej fazy metalicznej [H1, H2, H4, H5].
2. Generowanie powierzchniowych kompleksów jonów metali przejściowych na nośnikach tlenkowym jako prekursorów katalizatorów metalicznych [H3, H7].

3. Opracowanie nowej metody syntezy katalizatorów metalicznych zawierających platynę poprzez redukcję kompleksów osadzonych na powierzchni krzemionki zmodyfikowanej uprzednio metodą immobilizacji liganda chelatowego [H6].

## **7. Charakterystyka zsyntezowanych materiałów.**

### **a) Modyfikacja powierzchni krzemionki obecnością drugiego tlenku.**

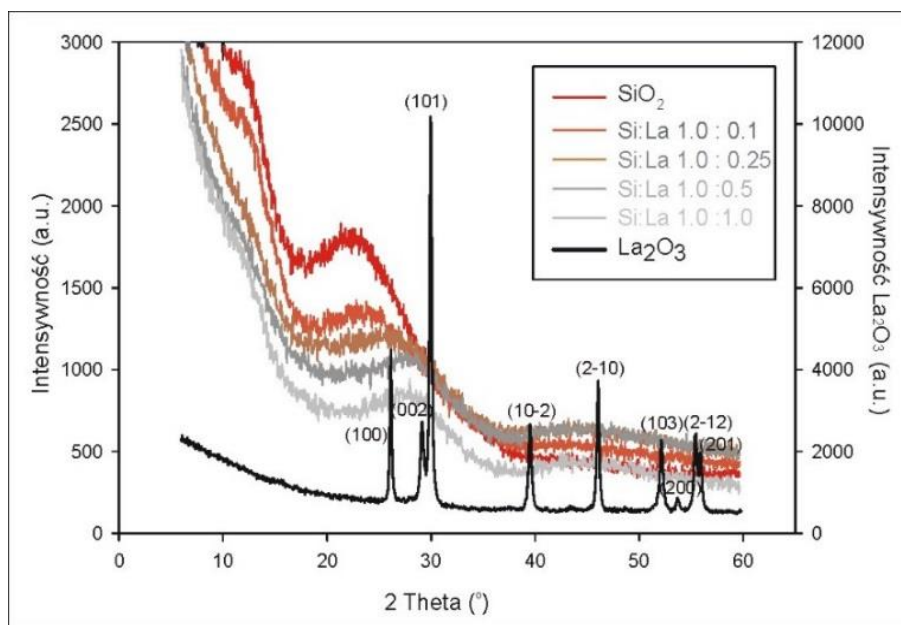
Praca [H1] obejmuje badania nad otrzymywaniem i charakterystyką właściwości strukturalnych oraz teksturalnych podwójnego układu tlenkowego  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ . Inspiracją dla podjęcia tych badań były doniesienia literaturowe wskazujące, że tlenki lantanowców wykazują wysoką odporność na procesy wysokotemperaturowego spiekania, mogą zatem pełnić rolę promotorów parametrów teksturalnych [6-7]. Ponadto, tlenki lantanowców (szczególnie  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) mają charakter zasadowy i wprowadzenie ich do układu  $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pozwala na modyfikację kwasowo - zasadowych właściwości powierzchni w celu otrzymywania nośnika o zadanych cechach. Dodatkowo, sam tlenek  $\text{La}_2\text{O}_3$  znajduje zastosowanie jako katalizator w wielu reakcjach [8-10].

Wprowadzona modyfikacja syntezy ma na celu zwiększać funkcjonalność nośnika poprzez zmianę jego właściwości fizykochemicznych takich jak: stabilność chemiczną, porowatość, czy odporność na procesy sinteringu.

Charakterystyka układu  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  w pełni potwierdzała założenia stawiane tak syntetyzowanej serii preparatów. Analiza rentgenostrukturalna wykazała tworzenie się amorficznego układu tlenkowego  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  w całym zakresie molowej relacji pomiędzy tlenkami  $\text{SiO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3$  (od 1.0 : 0.1 do 1.0 : 1.0), który przyjęto w pracy. Na rysunku 1 zaprezentowano dyfraktogramy proszkowe preparatów serii  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ , które charakteryzują się widocznym podniesieniem tła w zakresie 15 - 30 kąta 2-theta, które odpowiada za uporządkowanie krótkiego zasięgu wokół jonów krzemu i lantanu. Amorficzny charakter badanych tlenków znalazł swoje odzwierciedlenie w parametrach teksturalnych, ponieważ próbka zmodyfikowana największą ilością tlenku lantanu zachowała stosunkowo dużą powierzchnię właściwą (ok. 280  $\text{m}^2/\text{g}$ ) pomimo znacznego jej spadku w odniesieniu do całej serii preparatów. Otrzymane materiały żelowe w swojej strukturze wydają się być jednolite, gdyż analiza FT-IR wykazała występowanie oprócz połączeń Si-O-Si czy La-O-La także



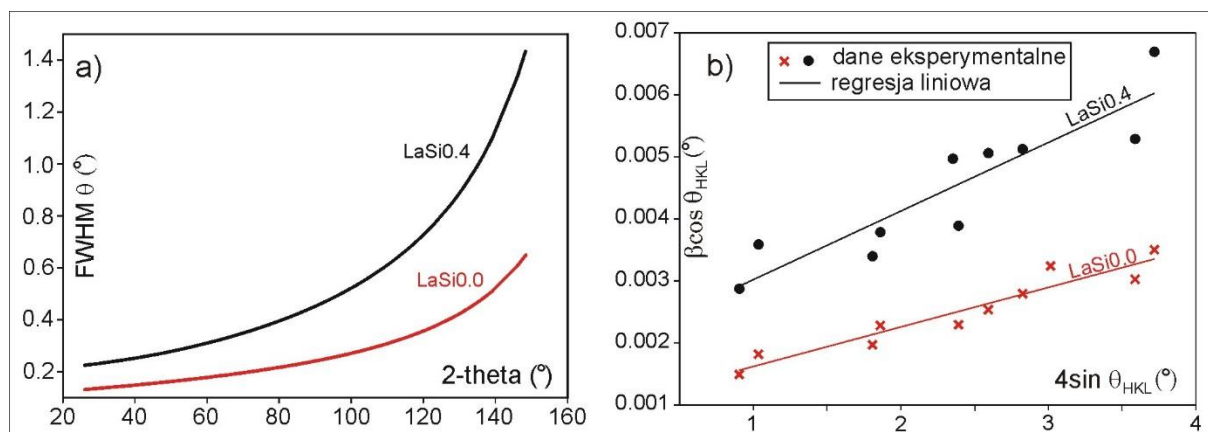
połączenia Si-O-La. W dodatku podwójny układ tlenków  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  zachowywał swoją bezpostaciowość w temperaturach powyżej  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1073\text{ K}$ ) potwierdzając odporność na procesy spiekania. Kompozyt składający się z krzemianów lantanu otrzymano dopiero w temperaturach bliskich  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1273\text{ K}$ ) co potwierdzono na podstawie analizy dyfraktogramów XRD. Wszystkie próbki otrzymane w serii wykazują wartościowe parametry strukturalne i powierzchniowe, które są istotne dla nośników aktywnej fazy metalicznej.



**Rysunek 1. Seria dyfraktogramów proszkowych dla układu  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  [H1].**

Przeprowadzone badania układu  $\text{SiO}_2$ -  $\text{La}_2\text{O}_3$  w zakresie stosunków molowych  $\text{SiO}_2$  :  $\text{La}_2\text{O}_3$  (od 1.0 : 0.1 do 1.0 : 1.0) wykazały obecność wyłącznie amorficznego układu. Pojawiło się zatem pytanie czy obecność amorficznej krzemionki utrudnia wzrost kryształów czystego tlenku lantanu. Wyjaśnienia wymagało także pytanie jak zmieniają się właściwości strukturalne i powierzchniowe takiego układu. Badania nad układami  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  zawierającymi znaczną przewagę  $\text{La}_2\text{O}_3$  rozwinięte zostały w pracy [H4]. Odpowiedzi na tak postawione pytania szczególnie zainteresuje badaczy poszukujących nośnika/katalizatora dla układu  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  gdzie przeważa w składzie tlenku lantanu. Praca [H4] prezentuje rezultaty badań podwójnego układu tlenkowego  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  zsyntetyzowanego również „bezwodną” metodą zol-żel z wykorzystaniem zaledwie trzech reagentów (ortokrzemianu tetraetylu, octanu lantanu, kwasu octowego). Jako autorzy tego artykułu nie odnaleźliśmy w literaturze opisu syntezy podwójnych układów tlenkowych posługujących się tak prostym układem reakcyjnym. Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że sąsiedztwo amorficznej krzemionki wpływa na wzrost stopnia zdefektowania kryształów heksagonalnego tlenku

lantanu. Zarejestrowane dyfraktogramy rentgenowskie takich próbek zawierają w swoim obrazie widoczne poszerzenia refleksów. Rysunek 2a prezentuje różnice jakie występują pomiędzy szerokościami połówkowymi refleksów (FWHM) tlenku lantanu (LaSi0.0) i próbki maksymalnie zmodyfikowanej tlenkiem SiO<sub>2</sub> (LaSi0.4, stosunek molowy La/Si 1.0 : 0.4). Natomiast rysunek 2b przedstawia tzw. krzywe Williamson – Halla [11] potwierdzające istnienie istotnych różnic w stopniu występowania naprężeń sieciowych obu próbek badanego układu. Wzrost liczby defektów i naprężeń w sieci tlenku lantanu wynika z obecności amorficznego SiO<sub>2</sub> w kompozycji.



**Rysunek 2. Szerokość połówkowa refleksów (FWHM) w funkcji kąta 2-theta oraz krzywe Williama - Halla dla tlenku lantanu (LaSi0.0) i próbki zawierającej największą ilość krzemionki w badanej serii preparatów (LaSi0.4) [H4].**

W pracy wykorzystano techniki XRD, TGA, FT-IR, oraz ASAP, które w pełni potwierdziły współistnienie dwóch tlenków (heksagonalnego La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i amorficznego SiO<sub>2</sub>) obok siebie. Tlenek lantanu charakteryzuje się silnymi właściwościami higroskopijnymi, na powietrzu szybko przekształca się w wodorotlenek. Dodatek znacznych ilości amorficznej krzemionki wprawdzie osłabia ten proces, jednak go nie niweluje. Dlatego nośnik oparty na bazie materiału zawierającego zwiększone ilości tlenku lantanu wymaga ochrony przed wilgocią, zatem takie podłoże nie wydaje się wystarczająco stabilne aby znaleźć szerokie zastosowanie jako nośnik fazy metalicznej.

Pozostając w tematyce badań układów podwójnych zawierających jako jeden ze składników tlenek krzemu(IV) podjąłem badania nad syntezą i właściwościami binarnego układu tlenkowego SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, które zostały opisane w pracy [H2]. Modyfikacja krzemionki tlenkiem cyny(IV) jest szczególnie interesująca ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne takiego kompozytu [14]. Z doniesień literaturowych wynika, że oprócz możliwości wykorzystanie takich materiałów jako nośników fazy aktywnej katalizatorów [15-

16], co było główną przyczyną moich zainteresowań tym układem, mieszany układ tlenków  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  wykazuje również interesujące właściwości optyczne [12-13]. Analiza proszkowych dyfraktogramów rentgenowskich zsyntetyzowanego układu  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  „bezwodną” metodą zol – żel wykazała silną tendencję tworzenia się kryształów tetragonalnego kasyterytu  $\text{SnO}_2$  z sąsiadującą obok amorficzną krzemionką. Kompozyt scharakteryzowano przy użyciu następujących technik analitycznych: XRD,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, SEM, TPD oraz ASAP. Zastosowane metody pomiarowe zidentyfikowały współistnienie dwóch oddzielonych od siebie składników układu tlenkowego  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ . Analiza teksturalna preparatów potwierdziła otrzymanie serii nośników tlenkowych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej pomimo wyraźnego wzrostu stopnia krystaliczności badanego układu (Tabela 1).

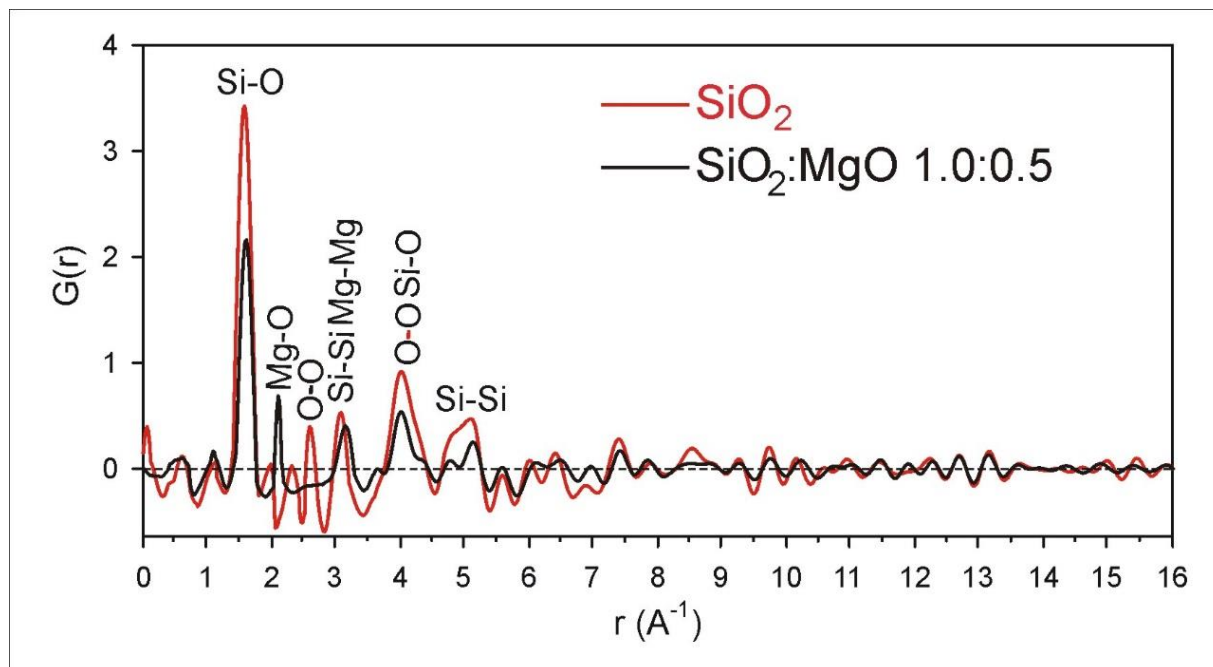
**Tabela 1. Powierzchnia właściwa preparatów wraz ze wzrostem zawartości tlenu cyny(IV) w układzie  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  [H2].**

próbka	$\text{SiO}_2$	$\text{SnSi0.05}$	$\text{SnSi0.1}$	$\text{SnSi0.25}$	$\text{SnSi0.5}$	$\text{SnSi1.0}$
powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	681	869	717	554	368	337

Szczególnie interesujący materiał otrzymano wprowadzając znikomą ilość tlenu cyny(IV) (stosunek molowy  $\text{Sn}/\text{Si} = 0,05$ ) (ozn.  $\text{SnSi0.05}$ ). Uzyskany materiał charakteryzował się znacznie wyższą powierzchnią właściwą w stosunku do czystej krzemionki. Również dla tej próbki odnotowano najwyższą ilość kwasowych centrów Lewisa oznaczanych przy pomocy testów TPD z użyciem pirydyny oraz cyjanometanu jako sond. Zastosowana bezwodna metoda zol – żel w syntezie układu  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  pozwoliła otrzymać interesujący i obiecujący nośnik tlenkowy o właściwościach kwasowych powierzchni. Dalszy wzrost udziału  $\text{SnO}_2$  w układzie mieszanym powodował wyraźny spadek powierzchni jak również spadek kwasowości.

Ciekawe wnioski uzyskane w wyniku badania układów podwójnych  $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  zainspirowała nas do podjęcia badań nad kolejnym układem podwójnym zawierającym tlenek krzemu(IV) i tlenek magnezu(II), które zostały opisane w pracy [H5]. Tlenek magnezu ze względu na bardzo małą powierzchnię właściwą nie znajduje zastosowania jako nośnik fazy aktywnej, jednak posiadając silne właściwości zasadowe jest bardzo interesującym modyfikatorem klasycznych nośników takich jak krzemionka. Układ mieszany  $\text{SiO}_2\text{ – MgO}$  syntezowany był stosując trzy różne prekursorzy tlenu magnezu (magnez metaliczny, metanolan magnezu oraz octan magnezu). Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne potwierdziły tworzenie amorficznych układów tlenkowych  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ . Rysunek 3 prezentuje rozkład radialny odległości międzyatomowych dla krzemionki oraz dla

kompozytu  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  o stosunku molowym  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  wynoszącym 1.0 : 0.5. Analiza przebiegu krzywych wyraźnie wskazuje że w zmodyfikowanej próbce rejestrowane są wyłącznie odległości odpowiedzialne za uporządkowanie bliskiego zasięgu potwierdzające współistnienie tlenowego tetraedrycznego otoczenia krzemu oraz tlenowego oktaedrycznego otoczenia magnezu.



**Rysunek 3. Rozkład radialny odległości międzyatomowych dla  $\text{SiO}_2$  i binarnego układu tlenowego  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  o składzie molowym  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  wynoszącym 1.0 : 0.5 [H5].**

W celu zbadania stabilności struktury otrzymywanych układów amorficznych, preparaty serii  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  poddano wygrzewaniu w wysokich temperaturach. Materiał  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  zachowywały stabilność struktury amorficznej do temperatury 1073 K. Brak przemian strukturalnych w wysokiej temperaturze gwarantuje stabilność pracy nośnika w podwyższonej temperaturze. Właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni układu  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  zbadano wykorzystując technikę TPD kwasu octowego. Otrzymane rezultaty jednoznacznie potwierdziły występowanie silnych centrów zasadowych na powierzchni syntezowanych materiałach. Badania tekstury wykazały, że próbki serii  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  posiadają monomodalny rozkład porów o średnim rozmiarze mieszczącym się w przedziale 2 - 6 nm oraz wysoką powierzchnię właściwą. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowana metoda syntezy układu  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  z metalicznym magnezem, czy octanem magnezu jako prekursorami  $\text{MgO}$  pozwala uzyskać nośnik, którego tekstura (wielkość powierzchni, średnica porów), a także stabilność termiczna spełniają oczekiwania stawiane nośnikom fazy katalitycznej.

W przypadku binarnego układu tlenkowego SiO<sub>2</sub>/MgO znane są z literatury i często badane zdolności adsorpcyjne CO<sub>2</sub>. Rezultaty badań naszej serii tlenków w porównaniu z danymi literaturowymi wykazały wyższe współczynniki pochłaniania dwutlenku węgla w odniesieniu do powierzchni właściwej nośnika.

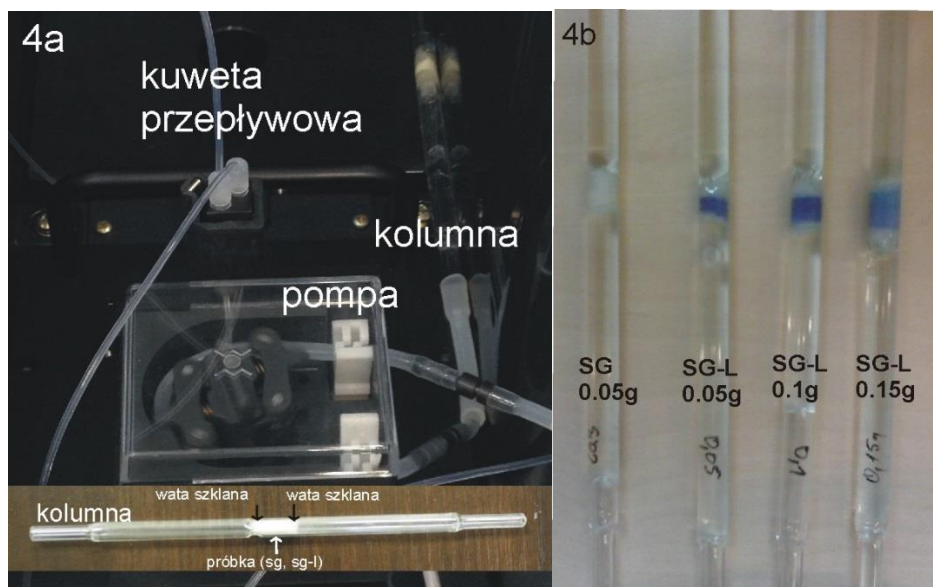
## **b) Modyfikacja powierzchni krzemionki poprzez immobilizację liganda aminowego i synteza powierzchniowych kompleksów metali jako prekursorów katalizatorów metalicznych.**

W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem badaczy cieszą się układy hybrydowe nieorganiczno - organiczne na bazie krzemionki. Układy te syntezowane są poprzez modyfikowanie krzemionki różnego rodzaju ligandami organicznymi, które następnie wiążąc jony metali tworzą trwałe powierzchniowe kompleksy. Zainteresowanie to wynika z szerokiej możliwości zastosowania tak zmodyfikowanej krzemionki, od wykorzystania w technologiach ochrony środowiska poprzez medycynę do katalizy włącznie [17-20]. Zespoły badawcze zajmujące się zagadnieniami usuwania niepożądanych metali z roztworów borykają się określeniem form kompleksów jakie tworzą się na powierzchni takich hybryd. Zazwyczaj określają tylko ilości związanego metalu w wybranych warunkach pH w stosunku do użytych ilości wyjściowych. W przypadku grup badawczych zainteresowanych poszukiwaniem nowych metod syntezy katalizatorów metalicznych (Pt, Pd, Ni, Rh, Ru, Fe, Co ...) osadzonych na nośnikach decydującą kwestią jest określenie sposobu związania metalu z ligandem, gdyż to decyduje o finalnej postaci fazy aktywnej. Artykuły [H3] i [H7] podejmują próbę rozwiązania tych zagadnień z wykorzystaniem stosunkowo łatwo dostępnych metod pomiarowych.

Praca [H3] opisuje warunki, formy i zakresy trwałości powierzchniowych kompleksów platyny z ligandem zawierającym dwie grupy aminowe, który unieruchomiono drogą impregnacji na powierzchni amorficznej krzemionki. Natomiast artykuł [H7] prezentuje rezultaty badań kompleksowania powierzchniowego dla jonów miedzi (II) również z tym samym ligandem.

W początkowym etapie badań należało odpowiedzieć na pytanie jak silnie oddziałują jony metalu z czystą krzemionką, a jak z nośnikiem po modyfikacji ligandem organicznym. Prosty i skuteczny sposób okazała się opracowana przez nas metoda polegająca na wykorzystaniu spektroskopii UV-Vis z możliwością pomiarów w przepływie. Przebudowa układu pomiarowego polegała na umieszczeniu kolumny zawierającej krzemionkę

niemodyfikowaną (SG) lub krzemionkę z osadzonym na niej ligandem (SG-L) (Rysunek 4a) na drodze przepływu roztworu z jonami metalu.



**Rysunek 4. Wnętrze spektrofotometru Evolution 300 z zainstalowanym systemem Smart Slipper™ i podłączoną kolumną z nośnikiem [H3, H7] (4a). Zestaw kolumn po przejściu roztworu z jonami Cu(II) przez krzemionkę (SG) oraz przyjściu roztworu Cu(II) przez nośnik z ligandem (SG-L)[H7](4b).**

W wybranych warunkach przeprowadzono rejestrację widm UV-Vis roztworu platyny po przejściu przez kolumny zawierające rosnącą ilość materiału wiążącego metal. Na podstawie spadku natężeń maksimów występujących na krzywej absorbancji określono stopień związania metalu. W obu pracach [H3, H7] odnotowano zaniedbywalne oddziaływanie jonów metali z czystą krzemionką w trakcie pomiarów UV-Vis w przepływie. Natomiast krzemionka z osadzonym ligandem aminowym wykazała zdolność silnego wiązanie jonów metali z roztworu. Na rysunku 4b przykładowo umieszczono cztery kolumny po przejściu roztworu z jonami miedzi przez czystą krzemionkę (SG) oraz przez różne ilości materiału zmodyfikowanego aminosilanem (SG-L).

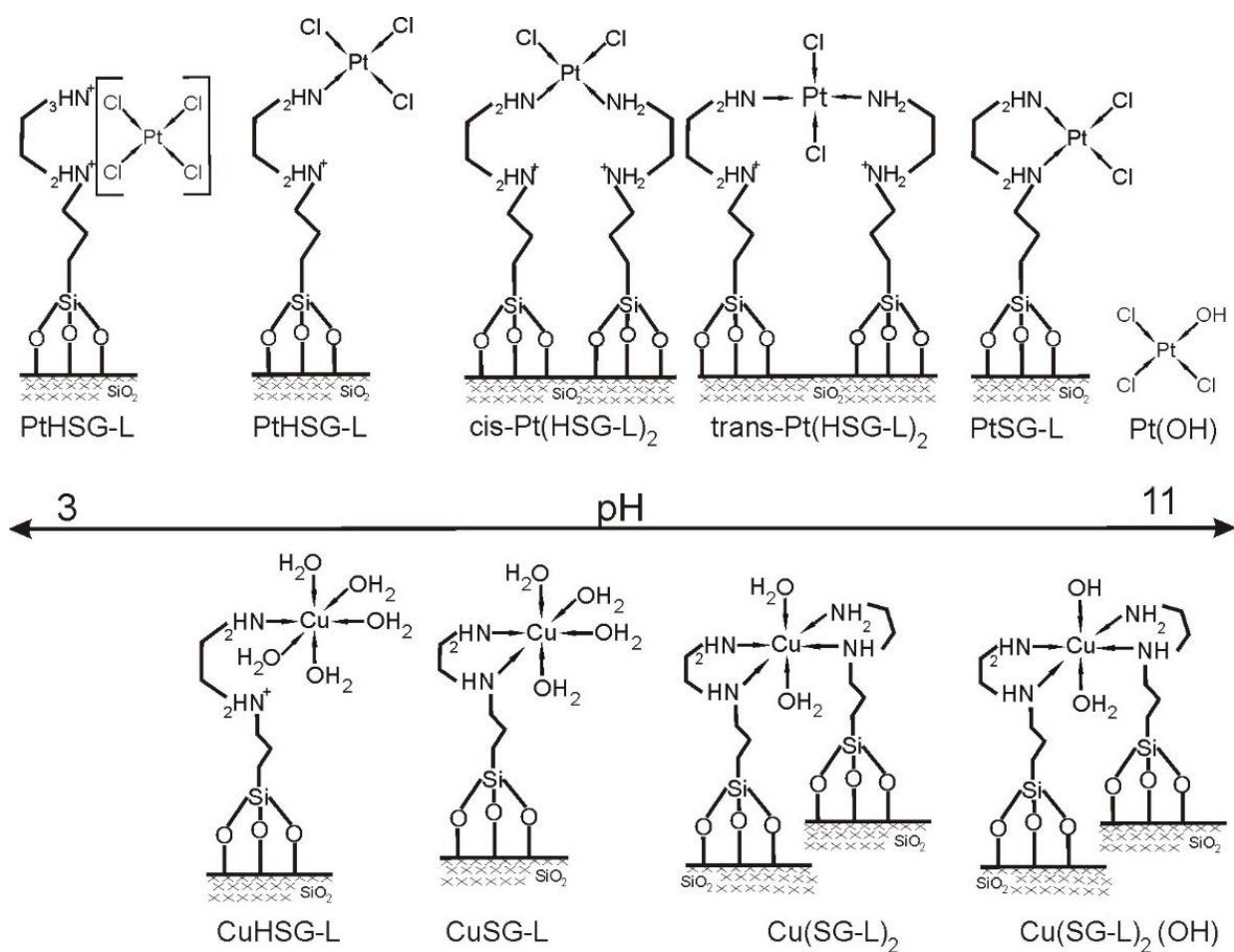
W celu określenia form kompleksów na powierzchni nośnika zdecydowano się na wykorzystanie metody miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym (ciało stałe – ciecz) z użyciem procedur kompleksowania powierzchniowego (SCM – Surface Complexation Modelling) [21-23]. Jest to po raz pierwszy opisana w literaturze możliwość wykorzystania tej techniki w celu określenia typów i rodzajów powierzchniowych kompleksów tworzących się z ligandami unieruchomionymi na nośnikach. W artykułach [H3, H7] zbadano jakie formy kompleksów jonów Pt(II) i Cu(II) tworzą się w zależności od pH środowiska z ligandem immobilizowanym na nośniku tlenkowym, który otrzymano w wyniku



immobilizacji n-(2-aminoetylo)-3-aminopropyl-trimetoksysialnu (rysunek 5). Dobierając odpowiednie techniki pomiarowe dla jonów platyny i miedzi potwierdzono tworzenie się poszczególnych rodzajów kompleksów [H3, H7].

W przypadku, obu omawianych publikacji, pierwszy raz wprowadzono do literatury informacje dotyczące stałych protonacji liganda immobilizowanego na powierzchni nośnika oraz stałych trwałości powstających kompleksów w takich układach.

Metoda miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym spełniła stawiane jej oczekiwania i może stać się jedną z podstawowych metod badania interakcji jakie występują pomiędzy jonami metali w roztworze a ligandami osadzonymi na nośnikach. Identyfikacja kompleksów w całym zakresie pH pozwala projektować układy skuteczniej niż dotychczas, usuwające niepożądane jony metali z roztworów.



**Rysunek 5. Struktury powierzchniowych kompleksów jonów platyny i miedzi w zależności od zmiennego środowiska pH. Wartości ładunków jonów kompleksowych pominięto w celu uproszczenia.**

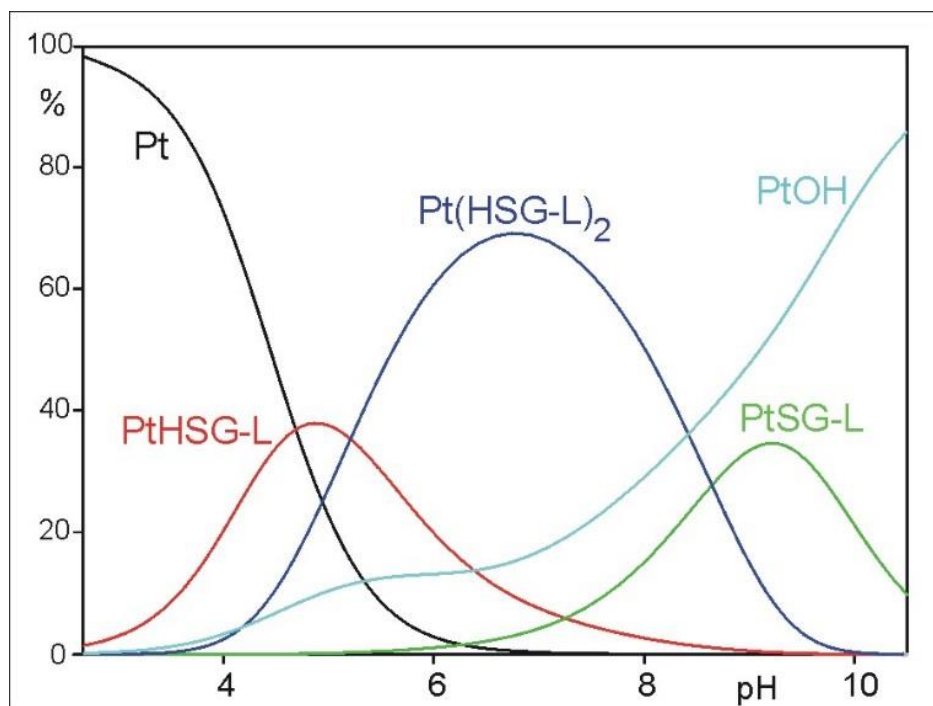
### **c) Katalizatory metaliczne zsyntetyzowane drogą redukcji powierzchniowych kompleksów platyny zdefiniowanych przy użyciu miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym**

Jednym z najczęściej wykorzystywanych katalizatorów metalicznych osadzonym na nośniku jest platyna. Zarówno wysokie zapotrzebowanie na platynę jak i wysoka cena tego metalu stanowią istotną przyczynę stałego poszukiwania optymalnych metod wykorzystania tak wartościowego materiału katalitycznego. Ponadto, na podstawie badań literaturowych wiadomo, że różne metody syntezy nanocząstek platyny skutkują znaczącymi różnicami w ich rozmiarze, kształcie i dystrybucji na powierzchni nośnika. Bez wątpienia zmiany te znajdują swoje odzwierciedlenie w reaktywności, selektywności i wydajności otrzymanego układu katalitycznego [21-22].

Praca [H6] prezentuje syntezę i charakterystykę różniących się między sobą nanoklasterów metalicznej platyny otrzymywanych poprzez redukcję wodorem powierzchniowych kompleksów zsyntetyzowanych drogą miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym (ciało stałe – ciecz). Bardzo istotnym elementem wpływającym na finalny produkt jest wiedza o sposobie interakcji jonów platyny z nośnikiem. Na podstawie heterogenicznego miareczkowania potencjometrycznego poznajemy rodzaje i dystrybucję poszczególnych form kompleksów w zależności od jonów metalu, postaci liganda unieruchomionego na nośniku, siły jonowej roztworu, czy pH środowiska. Rysunek 6 przedstawia dystrybucję form kompleksów platyny w zależności od pH roztworu [H3]. Łatwo zauważyć, iż w przypadku platyny, nie istnieje taki przedział wartości pH roztworu, w którym występowałyby tylko jedna forma kompleksu. Należy przypuszczać, że sytuacja taka będzie występowała również w innych układach zawierających osadzone kompleksy metali. Aby możliwie najlepiej zbadać różnice we właściwościach produktu końcowego w zależności od stosowanego pH wybrano trzy najbardziej skrajne wartości pH (3, 7 i 11) i zastosowano je w syntezie nanoklasterów metalicznej platyny (Tabela 2). Każdej z wybranych wartości pH, odpowiada inny sposób oddziaływania metalu z nośnikiem. Zgodnie z oczekiwaniami, taki wybór skutkowało otrzymaniem nanoklasterów platyny, które różniły się parametrami charakteryzującymi katalizatory metaliczne. Na podstawie pomiaru parametrów takich jak: rozmiary krystalitów, stopień dyspersji, czy właściwości katalityczne, stwierdzono, że katalizatory otrzymywane przy pH równym 3 lub 7 wykazywały znacznie wyższą zdolność trwałej adsorpcji wodoru, jak również wyższą aktywność w reakcji rozkładu  $N_2O$ . Parametry charakteryzujące materiał



otrzymany przy pH 3 i 7 są zbliżone do tych otrzymanych w metodzie powierzchniowej wymiany jonowej (pH = 3) oraz metodzie osadzania związku kompleksowego na powierzchni. W przypadku próbki otrzymywanej przy wartości pH = 11 faza aktywna odpowiadała parametrom, które występują w przypadku syntezy katalizatora platynowego z zastosowaniem metody impregnacji.



**Rysunek 6. Udział procentowy form kompleksów w funkcji wartości pH. Siła jonowa roztworu wynosiła 0.1 M KCl. Wartości ładunków wszystkich form zostały pominięte w celu uproszczenia.**

**Tabela 2. Skład procentowy form kompleksów poddanych redukcji w wodorze oraz odpowiedniki literaturowe metod syntezy katalizatorów metalicznych na nanoszonych na nośniki tlenkowe.**

środowisko	Skład	Odpowiednik syntezy w literaturze
pH = 3	98 % $H_2SG-L \cdot [PtCl_4]$ 2 % PtHSG-L	- metoda wymiany jonowej [23-24]
pH = 7	65 % $Pt(HSG-L)_2$ 15 % PtHSG-L 15 % PtOH 5 % PtSG-L	- metoda depozytu kompleksu na powierzchni [25]
pH = 11	96 % PtOH 4 % PtSG-L	- metoda impregnacji [26]

Zastosowanie metody miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym okazało się niezwykle cenne dostarczając nowych informacji opisujących

zjawiska zachodzące na poziomie molekularnym, wspomagając ocenę warunków i decyzję w wyborze prekursora w trakcie projektowania syntezy aktywnej fazy metalicznej o określonym stopniu dyspersji dla układów hybrydowych. Metoda ta wnosi również ważny element poznawczy dotyczący określania składu jakościowego i ilościowego powstających powierzchniowych form kompleksów w zależności od typu metalu, rodzaju liganda unieruchomionego na nośniku, stosowanych stężeń, siły jonowej roztworu, a także warunków pH.

## **8. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej**

**Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań dotyczących syntezy, charakterystyki i potencjalnego zastosowania materiałów prezentowanych w rozprawie habilitacyjnej można zaliczyć:**

1. Zaproponowanie zmodyfikowanej metody zol-żel opartej na limitowanej reakcji hydrolizy (nazwanej metodą „bezwodną”) dla otrzymywania amorficznej krzemionki oraz binarnych układów tlenkowych ( $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ) o interesujących parametrach teksturalnych [H1, H2, H5].
2. Określenie wpływu obecności amorficznej krzemionki jako drugiego składnika kompozytu na stopień zdefektowania i wzrost kryształów heksagonalnego tlenku lantanu [H4].
3. Zmodyfikowanie warunków wykorzystania metody spektrofotometrycznej UV-Vis w celu umożliwienia rejestracji widm w przepływie dla przeprowadzenia pomiarów w układzie heterogenicznym (ciecz – ciało stałe) [H3, H7].
4. Zaadoptowanie klasycznej metody miareczkowania potencjometrycznego w roztworze do miareczkowania układów heterogenicznych (ciało stałe – ciecz), z unieruchomionym na powierzchni ciała stałego organosilanem jako podwójnym reagentem [H3, H7]. Opracowanie nowej metody oceny oddziaływań jonów metali ze zmodyfikowanym nośnikiem tlenkowym i propozycja zastosowania tej metody jako źródła informacji wspierającej projektowanie metalicznych katalizatorów o pożądanym stopniu dyspersji fazy aktywnej [H6].
5. Określenie po raz pierwszy składu jakościowego i ilościowego powierzchniowych kompleksów platyny i miedzi z ligandem aminowym osadzonym na nośniku krzemionkowym w całym zakresie pH [H3, H7]. Wykorzystanie tak otrzymanych kompleksów jako prekursorów katalizatorów metalicznych [H3].
6. Wyznaczenie po raz pierwszy i opisanie w literaturze naukowej stałych protonacji liganda osadzonego na powierzchni amorficznej krzemionki [H3]. Wyznaczenie po raz pierwszy i opisanie w literaturze naukowej stałych trwałości powierzchniowych kompleksów jonów Pt(II) i Cu(II) z ligandem immobilizowanym na nośniku [H3, H7].

7. Synteza nanoklasterów metalicznej Pt osadzonego na nośniku drogą redukcji wodorem powierzchniowych kompleksów platyny unieruchomionych ligandami aminowymi [H6].
8. Wykazanie wpływu warunków syntezy nanoklasterów platyny na ich aktywność w reakcji dekompozycji  $N_2O$  [H6].

## 9. Literatura

1. Yamamoto T, Matsuyama T, Tanaka T, Funabiki T, Yoshida S (1999) Generation of acid sites on silica-supported rare earth oxide catalysts: structural characterization and catalysis for  $\alpha$ -pinene isomerization. *Phys Chem Chem Phys* 1:2841–2849.
2. Rieck J S, Bell A T (1986) Studies of the interactions of H<sub>2</sub> and CO with Pd/SiO<sub>2</sub> promoted with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Catal* 99:278–292.
3. Mista W, Zawadzki M, Grabowska H (1996) Formation of neodymium - aluminium oxide binary system prepared from nitrates by coprecipitating with ammonia. *Pol J Chem* 70:1506–1511.
4. Na Zhou, Chen Ye, Lakshminarayana Polavarapua, Qing-Hua Xu, (2015) Controlled preparation of Au/Ag/SnO<sub>2</sub> core – shell nanoparticles using a photochemical method and applications in LSPR based sensing, *Nanoscale*, 7:9025-9032.
5. T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima, (1997) Magnesium oxide - catalyzed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry, *Chem. Commun.* 1129–1130.
6. Wachowski L, Kirszenstejn P, Lopatka R, Bell TN (1995) Studies of physicochemical and surface properties of alumina modified with rare earth oxides. *Cat Lett* 32:123–130.
7. Wachowski L, Kirszenstejn P, Lopatka R, Czajka B (1994) Studies of physicochemical and surface properties of alumina modified with rare-earth oxides I. Preparation, structure and thermal stability. *Mater Chem Phys* 37:29–38.
8. M. P. Rosynek, D. T. Magnuson, (1977) Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide, *Journal of Catalysis* 46(3):402-413.
9. M. P. Rosynek, R. J. Koprowski, G. N. Dellisante, (1990) The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration/dehydrogenation of ethanol, *Journal of Catalysis* 122(1):80-94.
10. Chang-Mao Hung, (2013) Development of a copper – lanthanum oxide catalyst for the removal of gaseous ammonia by catalytic oxidation: Physicochemical and electrochemical characterization of catalyst materials, *International Journal of Energy Research* 37(15):2001-2008.
11. Williamson GK, Hall WH (1953) X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metall* 1:22–31.

12. Chiodini, N., Paleari, A., Spinolo, G., (2003) Photorefractivity in SiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> glass-ceramics by visible light *J. Non-Cryst. Solids*, 322:266.
13. Guddala, S., Alee, K.S., and Rao, D. N., (2013) Fabrication of multifunctional SnO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> inverse opal structures with prominent photonic band gap properties *Opt. Mater. Express*, 3: 407.
14. Mateos-Pedrero, C., Carrazan, S.R.G., Ruiz, P., (2006) Surface modifications of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> supports by titania grafting and their influence in the catalytic combustion of methane *Catal. Today*, 112:107.
15. Sang Ho Lee, Irene Rusakova, David M. Hoffman, Allan J. Jacobson, and T. Randall Lee, (2013) Monodisperse SnO<sub>2</sub>-Coated Gold Nanoparticles Are Markedly More Stable than Analogous SiO<sub>2</sub>-Coated Gold Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (7):2479–2484.
16. Zhu, J., Tay, B., Ma, J., (2006) Synthesis and Mechanism Study of Mesoporous SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composites *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6: 2046.
17. Y. Yu, J. Addai-Mensah, D. Losic, (2012) Functionalized diatom microparticles for removal mercury ions, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13(11):015008.
18. D. Pérez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, (2006) Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine, *J. Mater. Chem.* 16:1757–1764.
19. N. M. El-Ashgar, I. El-Nahhal, M. M. Chehimi, F. Babonneau, J. Livage, (2010) Extraction of Co, Ni, Cu, Zn and Cd ions using 2-aminophenylaminopropylpolysiloxane, *Environ. Chem. Lett.* 8:311–316.
20. I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, A. B. Mustafa, N. M. El-Ashgar, J. Livage, M. M. Chehimi, A. Roberts, (2003) Structural characterization of immobilized-polysiloxaneiminobis (N-diethylenediamineacetamide) ligand system, *Solid State Sci.* 5:1395–1406.
21. Samorjai, G.A., Li, Y., (2010) *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley and Sons Ltd., Hoboken, USA.
22. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., (2001) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, USA.
23. Brunelle, J. P., (1978) Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure Appl. Chem.* 50:1211–1229.
24. Brunelle, J. P., (1979) Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3:211–232.

25. Muratsugu, S., Lim, M. H., Itoh, T., Thumrongpatanaraks, W., Kondo, M., Masaoka, S., Hor, T. S. A., Tada, M., (2013) Dispersed Ru nanoclusters transformed from grafted trinuclear Ru complex on SiO<sub>2</sub> for selective alcohol oxidation. Dalton Trans. 42:12611– 12619.
26. Haber, J., Block, J. H., Delmon, B., (1995) Manual of methods and procedures for catalyst characterization. Pure Appl. Chem. 67:1257–1306.
27. Kirszensztejn, P., Łopatka, R., (1992) Sposób otrzymywania octanu cyny (IV), Patent nr zgłoszenia 294004.
28. Kirszensztejn, P., Szymkowiak, A., Marciniak, P., Martyła, A., Przekop, R., (2003) Texture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SnO<sub>2</sub> binary oxides system obtained via sol –gel chemistry, Applied Catalysis A 245:159-166.

## 10. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Działalność naukową na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu i rozpoczynałem w Zakładzie Magnetochemii kierowanym przez prof. dr hab. Emilię Wolską. W ramach przygotowywanej pracy magisterskiej zajmowałem się syntezą oraz dystrybucją kationów litu w sieci roztworów stałych ferrytu i manganitu litu o strukturze spinelu (1999).

Badania prowadzone przeze mnie w ramach pracy doktorskiej skoncentrowane były na syntezie i badaniu tlenków litowo-manganowych o strukturze spinelu jako potencjalnych materiałów katodowych w akumulatorach litowo-jonowych (2005).

Od 1 października 2005 roku zostałem zatrudniony w Zakładzie Magnetochemii UAM na etacie adiunkta. Prowadzone badania dotyczyły syntezy i charakterystyki strukturalnej oraz właściwości magnetycznych polikrystalicznych tlenków spinelowych metali przejściowych. Praca moja koncentrowała się na otrzymywaniu i badaniach stopnia uporządkowania magnetycznego ferrytów manganowo – litowych o ogólnym wzorze  $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ . Wyniki badań zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji oraz zaprezentowane w formie komunikatów na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych. Odbyłem staże naukowe w czterech różnych ośrodkach europejskich: HASYLAB/DESY w Hamburgu (Niemcy), ESRF w Grenoble (Francja) i MAX-lab w Lund (Szwecja), w których korzystałem z możliwości przeprowadzania badań z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego w zakresie wysokorozdzielczej rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. Natomiast, HZB BENSC - Berlińskie Centrum Rozpraszania Neutronowego umożliwiło mi przeprowadzenie badań mających na celu poszukiwanie powiązań strukturalnych z uporządkowaniem magnetycznym w badanych materiałach. Okres pracy naukowej w wyżej wymienionych ośrodkach naukowych wynosił łącznie 6 miesięcy (załącznik 4). Obecność w wyżej wymienionych ośrodkach badawczych zaowocowała szeregiem publikacji [załącznik 4: A7, A8, A10, A11, A13, A16, A18]. Od grudnia 2006 roku, po rozwiązaniu Zakładu Magnetochemii rozpocząłem pracę w utworzonym Zakładzie Chemii Materiałów. Kontynuowałem badania polegające na analizie zmian strukturalnych w trakcie temperaturowych przemian fazowych zmodyfikowanych ferrytów metali zewnętrzno-przejściowych w wykorzystaniem matrycy żelowej. W okresie 2009 - 2012 współpracowałem z dwiema grupami badawczymi. Wraz z grupą badawczą pod kierunkiem Prof. Andrzeja Katrusiaka (Wydział Chemii UAM) pracowałem nad rozwiązaniem struktury wysokotemperaturowej odmiany polimorficznej bromowodorku dabcu metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii proszkowej [A21]. Natomiast praca z grupą badawczą Prof. Lucjusza Legutki (UM w Poznaniu) przyczyniała się do poznania struktury pochodnych



nitroimidazoli o interesujących właściwościach tuberkulostatycznych [A19]. Ponadto w okresie 2013-2014 współpracowałem z grupą badawczą Prof. Roberta Pietrzaka (Wydział Chemii UAM), w tym czasie określiliśmy fizykochemiczne właściwości nanorurek węglowych pokrytych nanorozmiarowym metalicznym srebrem [A22].

W związku z poszukiwaniem nowych zagadnień naukowych niezbędnych na drodze samodzielności naukowej postanowiłem poszerzyć zakres moich zainteresowań. Inspiracją do podjęcia tej decyzji było zgłoszenie patentowe otrzymywania octanu cyny(IV) w warunkach bezwodnych czy publikacja: „Texture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SnO<sub>2</sub> binary oxides system obtained via sol-gel chemistry” [27-28]. W roku 2012 podjąłem współpracę z grupą badawczą profesora Piotra Kirszensztejna i rozpocząłem pracę w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej. Wykorzystując dotychczasową wiedzę i nagromadzone doświadczenie w zakresie Fizykochemii Ciała Stałego rozpocząłem realizację zupełnie nowej tematyki badawczej, która związana jest z charakterystyką właściwości powierzchniowych układów tlenkowych pod kątem zastosowania ich jako nośników katalizatorów. Pracę z nieukrywaną satysfakcją kontynuuję po dziś dzień.

Wyniki prowadzonych badań zostały opublikowane w 51 publikacjach naukowych, z których 29 znajduje się w bazie Journal Citation Report. Zestawienie liczbowe wszystkich prac zawarte jest w tabeli poniżej.

<i>Publikacje</i>	<i>Przed doktoratem</i>	<i>Po doktoracie</i>	<i>Razem</i>
<i>Publikacje znajdujące się w bazie JCR</i>	<b>5</b>	<b>24</b>	<b>29</b>
<i>Inne publikacje nie znajdujące się w bazie JCR</i>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>20</b>
<i>Monografie i rozdziały w monografiach</i>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>
<i>Ogółem</i>	<b>16</b>	<b>35</b>	<b>51</b>

Sumaryczny Impact Factor według listy JCR zgodnie z rokiem opublikowania: 49.99

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 180 (dn. 22-03-2019)

Liczba cytowań publikacji według bazy Scopus: 181 (dn. 22-03-2019)

Index Hirscha według bazy Web of Science: 8

Index Hirscha według bazy bazy Scopus: 8

Kierowałem trzema projektami badawczymi oraz uczestniczyłem w realizacji siedmiu projektach naukowych. Rezultaty badań prezentowałem na międzynarodowych i krajowych konferencjach: 43 komunikaty (w tym dwie prezentacje ustnie, jeden wykład na zaproszenie oraz 40 posterów). Zostałem trzykrotnie wyróżniony nagrodą JM Rektora za osiągnięcia w

pracy zawodowej. Poza działalnością naukową i dydaktyczną uczestniczyłem w Komitecie organizacyjnym seminarium analizy termicznej. Ponadto od 2000 roku jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego.

Szczegółowe dane dotyczące opublikowanych prac, projektów naukowych, wygłoszonych referatów, otrzymanych nagród oraz działalności dydaktycznej znajdują się w załączniku nr 4.

## 11. Dalsze plany naukowo-badawcze

W ramach dalszych prac badawczych chciałbym kontynuować badanie form powierzchniowych kompleksów jonów palladu osadzonych na krzemionce w całym zakresie pH. Równocześnie planuję syntezę nanoklasterów metalicznej miedzi drogą redukcji wodorem kompleksów Cu(II) osadzonych na krzemionce i weryfikację ich przydatności jako katalizatora metalicznego opierając się na dotychczasowych doświadczeniach w pracy [H6, H7]. W dalszym etapie prac badawczych, opierając się na doświadczeniach zdobytych w pracach nad syntezą materiałów zamierzam prowadzić otrzymywanie kolejnych katalizatorów metalicznych zawierających metale takie jak: Ni, Ru, Rh (często wykorzystywanych w przemyśle chemicznym). W przypadku binarnych układów tlenkowych jako nośników fazy aktywnej zamierzam przeprowadzić syntezę i określić właściwości teksturalne przynajmniej dwóch układów: SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, oraz SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykorzystując „bezwodną” metodą zol – żel.

W przyszłości zamierzam przeprowadzić immobilizację na krzemionce co najmniej dwóch różnych typów aminoosilanów (posiadającego pierścień aromatyczny, oraz silanu posiadającego znacznie dłuższy łańcuch alifatyczny). Dla nich również zamierzam określić stałe protonacji ligandów oraz stałe trwałości form kompleksów w szerokim zakresie pH. Będę podejmował próby immobilizacji aminosilanów na nośnikach będącymi binarnymi układami tlenkowymi.

Moim zamiarem będzie również rozpowszechnianie metody miareczkowania potencjometrycznego w układzie heterogenicznym dla układów zawierających osadzony ligand. Ponadto chciałbym w przyszłości przymierzyć się do tworzenia bazy zawierającej stałe protonacji unieruchomionych ligandów oraz stałe trwałości kompleksów osadzonych na nośnikach.