

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii



Adriana Kawałko

**Synteza i właściwości fizykochemiczne układu
SiO₂-SnO₂ otrzymanego metodą zol-żel w
środowisku bezwodnym**

Praca doktorska wykonana
W Zakładzie Chemii Koordynacyjnej
Promotor: **prof. dr hab. Piotr Kirszensztein**

Poznań 2012

Serdeczne podziękowania składam:

Panu prof. dr hab. Piotrowi Kirszensztejnowi za przyjęcie mnie do zespołu naukowego, za wskazanie tematu i trud kierowania moją pracą oraz za podtrzymywanie wiary w chemię w chwilach najtrudniejszych;

Dr Agnieszce Tolińskiej za niezastąpioną pomoc na każdym etapie pracy naukowej oraz przyjazną atmosferę;

Dr Waldemarowi Nowickiemu za wniesiony w niniejszą pracę wkład w postaci pomocy przy analizie rentgenostrukturalnej;

Wszystkim tym, którzy wspierali mnie i służyli radą, a w szczególności **mojej mamie oraz przyjaciołom**.

Adriana Kawałko

Spis treści

<i>Streszczenie</i>	7
<i>Summary</i>	9
<i>I WSTĘP</i>	11
<i>II CZĘŚĆ LITERATUROWA</i>	13
<i>1. SiO₂ jako składnik matrycy żelowej</i>	14
1.1. Właściwości i struktura SiO ₂	14
1.2. Żele krzemionkowe.....	16
1.3. Charakterystyka powierzchni	17
<i>2. SnO₂- modyfikator matrycy krzemionkowej</i>	22
2.1. Właściwości i struktura SnO ₂	22
2.2. Morfologiczna wrażliwość SnO ₂ na czynnik temperaturowy	23
2.2.1. Proces dehydroksylacji powierzchni SnO ₂	24
2.3. Katalityczne aplikacje z udziałem dwutlenku cyny.....	26
<i>3. Binarne układy tlenkowe jako nośniki fazy metalicznej i podłoże dla reagentów sprzęgających</i>	28
<i>4. Metoda zol-żel w syntezie binarnych układów tlenkowych</i>	29
4.1. Główne etapy metody zol-żel	31
4.2. Procesy towarzyszące tworzeniu żelu krzemionkowego.....	36
4.2.1. Standardowa metoda zol-żel otrzymywania żelu krzemionkowego	37
4.2.2. Przygotowanie żelu krzemionkowego w warunkach bezwodnych	47
<i>5. Katalizatory metaliczne na nośniku</i>	49
<i>6. Immobilizacja ligandów na nieorganicznej matrycy</i>	54
6.1. Sposoby immobilizowania molekuł na matrycy krzemionkowej.....	54
6.2. Modyfikowane żele krzemionkowe.....	55
<i>III CEL PRACY</i>	57
<i>IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</i>	59
<i>1. Stosowane odczynniki</i>	60
1.1. Oznaczenia próbek stosowane w pracy	60
<i>2. Synteza układów tlenkowych metodą zol-żel</i>	61
2.1. Synteza żeli binarnych SiO ₂ -SnO ₂	62
2.1.1. Synteza prekursora składnika cynowego.....	63
2.1.2. Preparatyka układu binarnego SiSn _z 0,1	64
2.1.3. Synteza żelu SiO ₂ (Si _z)	66
2.1.4. Synteza żelu SnO ₂ (Sn _z).....	66

2.2. Procedura suszenia i obróbki cieplnej	66
2.3. Otrzymywanie preparatów w postaci cienkich filmów	67
2.4. Synteza katalizatorów z naniesioną fazą metaliczną.....	67
2.4.1. Synteza katalizatorów platynowych na bazie żelowego tlenku krzemu i jego układów dwuskładnikowych.....	67
2.4.2. Procedura redukcji	68
3. Stosowane techniki badawcze	69
3.1. Analiza rentgenostrukturalna.....	70
3.2. Analiza teksturalna	70
3.3. Analiza termograwimetryczna.....	71
3.4. Badania technikami temperaturowo programowanej desorpcji	71
3.5. Badania metodą spektroskopii IR.....	73
3.5.1. Badania preparatów w formie pastylek z KBr	73
3.5.2. Badania preparatów w postaci filmów	73
3.5.3. Procedura adsorpcji cząsteczki sondy (pirydyny).....	74
3.6. Mikroskopia elektronowa.....	75
3.7. Badania metodą spektroskopii MAS/NMR.....	75
V OPRACOWANIE WYNIKÓW	76
1. Analiza tekstualna	77
2. Analiza rentgenostrukturalna.....	84
3. Analiza termograwimetryczna	93
4. Mikroskopia elektronowa.....	99
4.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	99
4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	104
5. Badania temperaturowoprogramowanej desorpcji.....	108
5.1. Termoprogramowana desorpcja kwasu octowego	110
5.2. Termoprogramowana desorpcja nitrometanu.....	114
5.3. Termoprogramowana desorpcja pirydyny.....	118
5.4. Termoprogramowana desorpcja acetonitrylu	121
6. Spektroskopia w podczerwieni	125
7. Spektroskopia ²⁹Si MAS/NMR.....	137
8. Omówienie wyników badań odnoszących się do naniesionej fazy metalicznej....	142
VI WNIOSKI	148
VII LITERATURA	155

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań potencjalnych nośników katalizatorów metalicznych: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ oraz SnO_2 . Układy te otrzymano metodą zol-żel w środowisku bezwodnym.

Nośnikowane katalizatory metaliczne są używane w niezliczonych procesach przemysłowych, ważnych zarówno z punktu widzenia czystości środowiska jak i rozwoju przemysłu w sensie ogólnym. Wśród nich kluczową rolę odgrywają katalizatory ogniw paliwowych, katalizatory samochodowe, katalizatory generujące paliwo wodorowe, a także cała gamma katalizatorów procesów petrochemicznych czy chemicznych.

Podstawową trudnością w projektowaniu katalizatora metalicznego jest po pierwsze umożliwienie odpowiedniej ekspozycji metalu oraz jak najwyższej dyspersji i aktywności, a w kolejnym etapie zapewnienie odporności na procesy spiekania i zatruwania, a więc ogólnie – procesy dezaktywacji katalizatora. Dla reakcji zachodzących w wysokich temperaturach, które dla procesów katalitycznych możemy zdefiniować jako te, które przebiegają powyżej 500°C , dominującym mechanizmem dezaktywacji katalizatora jest proces spiekania. Zgodnie z przewidywaniami programu Technology Vision 2020¹ zrozumienie mechanizmu sinteringu (spiekania) metali na powierzchni nośnika powinno przyspieszyć rozwój obecnej i następnej generacji materiałów nośnikowych. W ostatniej dekadzie koncepcja stabilizacji małych ugrupowań metalicznych poprzez dobór wielkości porów powierzchni nośnika ponownie zyskuje zainteresowanie badaczy. Jest to wynikiem nowych możliwości jakie daje nam technologia zol-żel w regulowaniu struktury porowatej fazy nośnika. Dlatego znalazło to odzwierciedlenie w niniejszej pracy doktorskiej.

Niniejsza rozprawa doktorska została napisana w języku polskim. Natomiast streszczenie pracy jest zarówno w języku polskim jak i angielskim. W rozdziale pierwszym przedstawiono zwięzły wstęp. Część literaturowa, która składa się z sześciu podrozdziałów przedstawiona została w rozdziale drugim. W tej części pracy zaprezentowano przegląd literaturowy, który obejmuje podrozdziały poświęcone zarówno pojedynczym składnikom układu jak i zmianom ich właściwości spowodowanym obecnością drugiego elementu w podstawowej matrycy. Przedstawiono tu także opis metody zol-żel z użyciem wody w układzie początkowym oraz w środowisku bezwodnym. W końcowej części tego rozdziału

¹ Technology Vision 2020 - The U.S. Chemical Industry – Strategiczny plan dla przemysłu chemicznego dla rozwoju konkurencyjności amerykańskiej gospodarki. Uczestniczą w nim takie organizacje jak: American Chemical Society (ACS), American Chemistry Council (ACC), American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Council for Chemical Research (CCR), Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association (SOCMA).

zaprezentowano ogólne wiadomości o metalach na nośnikach oraz sposobach immobilizacji molekuł na żelu krzemionkowym. Cel niniejszej dysertacji opisano w rozdziale trzecim. Rozdział czwarty przedstawia część doświadczalną, w której opisano preparatykę układów żelowych metodą zol-żel w środowisku bezwodnym oraz techniki stosowane do ich charakterystyki. W rozdziale piątym przedstawiono omówienie wyników badań. Część ta składa się z ośmiu podrozdziałów obejmujących analizę teksturalną, rentgenostrukturalną, termogravimetryczną, wyniki badań uzyskane za pomocą mikroskopii elektronowej, termoprogramowanej desorpcji cząsteczek sond zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym, spektroskopii w podczerwieni (również po adsorpcji pirydyny) oraz spektroskopii NMR ciała stałego. Jednym z podrozdziałów jest także omówienie wyników badań odnoszących się do naniesionej fazy metalicznej. Rozdział szósty zawiera wnioski wypływające z przeprowadzonych badań. Ostatnim rozdziałem jest spis literatury cytowanej w całej pracy.

Wyniki prezentowane w tej pracy pokazują, że najwyższą powierzchnię właściwą mają preparaty z najmniejszą ilością modyfikatora w matrycy krzemionkowej (tj. $\text{SiSn}_20,05 \text{ O}_2$ i $\text{SiSn}_20,1 \text{ O}_2$). Natomiast centra kwasowe Lewisa na powierzchni otrzymanych układów żelowych pojawiają się dopiero w przypadku preparatu $\text{SiSn}_20,25 \text{ O}_2$, co zostało udowodnione w badaniach spektroskopii w podczerwieni z adsorpcją pirydyny. Przeprowadzona analiza właściwości preparatu $\text{SiSn}_21,0 \text{ O}_2$ prowadzi do wniosku, że w przypadku tego układu mamy dwie oddzielne fazy tj. SiO_2 i SnO_2 . Natomiast analiza rentgenostrukturalna katalizatorów metalicznych (Pt) opartych na otrzymanych żelach dwuskładnikowych pokazuje, że począwszy od preparatu $\text{Pt/SiSn}_20,25$ tworzy się stop PtSn_4 , co może w dużym stopniu wpływać na właściwości katalityczne tych układów.

Wyniki, które zostały zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej mogą mieć duże znaczenie i znaleźć swoje miejsce w rozwoju badań zarówno nad nośnikowanymi katalizatorami metalicznym jak i w przypadku immobilizacji na nośnikach różnych organicznych molekuł.

Summary

The paper presents results of a study on potential supports of the following metallic catalysts SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ and SnO_2 . The catalytic systems were obtained by the sol-gel method in anhydrous environment.

Supported metallic catalysts are used in a large number of industrial processes, important from the point of view of natural environment protection and general industrial development. Among them of key importance are the catalysts of fuel cells, motor vehicle catalysts, those used for hydrogen generation and a wide range of catalysts used for petrochemical or chemical processes.

The main challenge in designing a metallic catalyst is to achieve a proper exposure of the metal, its highest possible dispersion and activity and then to make it resistant to sintering and poisoning, i.e. to the process of catalyst deactivation. For the reactions taking place in high temperatures, for the catalytic processes those at above 500°C , the dominant mechanism of catalyst deactivation is sintering. As predicted by the Technology Vision 2020² programme, the understanding of mechanism of metal sintering on the support surface should stimulate development of the present and next generation of support materials. In the last decade the concept of stabilisation of small metallic groups has again attracted the interest of research groups because of the new possibilities offered by the sol-gel technology in controlling the porous structure of the catalyst. This renewed interest has prompted the subject of this doctoral dissertation.

The doctoral dissertation is written in Polish, but includes the summary in Polish and in English. The summary is followed by introduction (chapter 1). The survey of literature in the field, divided into 6 sections, is presented in chapter 2. The papers discussed concern individual components of the catalytic systems and changes following from the presence of another component in the fundamental matrix. The sol-gel method is described, with water in the initial system and in anhydrous environment. The chapter ends with some general information on metals on supports and methods of molecule immobilisation on silica gel. The aim of the study is presented in chapter 3, while chapter 4 is devoted to the experimental part of the study (methods of synthesis and product characterisation). The results are presented and discussed in chapter 5, divided into 8 sections covering the textural, X-ray and thermogravimetric analyses, SEM results, thermally programmed desorption of probe

² Technology Vision 2020 - The U.S. Chemical Industry – Strategic plan for chemical industry aimed at development of competitiveness of U.S. economy. Its members are the American Chemical Society (ACS), American Chemistry Council (ACC), American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Council for Chemical Research (CCR), Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association (SOCMA).

particles of acidic or basic character, IR spectroscopy (also after pyridine adsorption) and NMR spectroscopy of solid state. One of the sections presents the results referring to the supported metallic phase. Chapter 6 presents the conclusions and the last chapter gives the list of references used. According to the results, the largest specific surface area have the samples with the lowest amount of a modifier in the silica matrix, i.e. samples $\text{SiSn}_z0,05 \text{ O}_2$ and $\text{SiSn}_z0,1 \text{ O}_2$. The Lewis acid centres appear on the surface of the gel systems obtained only for $\text{SiSn}_z0,25 \text{ O}_2$, as proved by IR spectroscopy with pyridine adsorption. Analysis of the properties of $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$ has shown that this system is composed of two separate phases SiO_2 and SnO_2 . The properties of metallic (Pt) catalysts based on the binary gels obtained have revealed that starting from sample $\text{Pt/SiSn}_z 0,25$, the alloy PtSn_4 is formed, which can significantly affect the catalytic performance of the systems studied.

The outcome of the dissertation presented can be of interest for those working on development of supported metal catalysts and immobilization of organic molecules on supports.

*Piękne są rzeczy, które widzimy
Jeszcze piękniejsze te, które rozumiemy
Ale najpiękniejsze te, których nie
ogarniamy*

Niels Stensen (Steno) 1638-1686

I WSTĘP

W ostatnich latach coraz większa presja społeczna i ekonomiczna, a także coraz ostrzejsze międzynarodowe wymogi legislacyjne doprowadziły do wzrostu zainteresowania nowymi, "czystymi" metodami wytwarzania związków chemicznych [1,2]. W chwili obecnej, około 60% chemicznych produktów i 90% procesów chemicznych zachodzi z udziałem katalizatorów [3].

Liczby te mogą być jednak trochę mylące. Faktem jest, że większość chemikaliów produkowanych na skalę masową, wytwarza się zazwyczaj w bardzo wydajnych procesach z niewielką ilością produktów ubocznych i odpadów. Należy jednak pamiętać, że wiele technologii, stosowanych do dzisiaj (szczególnie w procesach utleniania [4]), powstało w czasie, kiedy „odpowiedzialność ekologiczna” nie była jeszcze zakorzeniona w świadomości społecznej.

Jednym z głównych problemów większości homogennych procesów katalitycznych są trudności w odzyskaniu i regeneracji katalizatora. Czynniki, które prowadzą do dużej aktywności homogennej reakcji tzn. dobra dystrybucja katalizatora a stąd i wysoka reaktywność są jednocześnie czynnikami utrudniającym separację katalizatora ze środowiska reakcji. Bardzo często próby rozdzielania prowadzą również do destrukcji katalizatora. Ogólnie rzecz biorąc, recykling homogennej katalizacji jest piętą Achillesową homogennej katalizacji. Kolejną istotną wadą jest generowanie dużych ilości odpadów, zazwyczaj w formie ścieków zawierających różnego rodzaju sole oraz rozpuszczalniki. Problemy te mogą być wyeliminowane poprzez zamianę katalizatora homogennej na heterogennej, co w konsekwencji prowadzi do pożądanych zmian technologicznych i uzyskania bardziej czystego produktu [5-7].

Kataliza heterogenna przez wiele lat koncentrowała się na bardziej lub mniej złożonych materiałach krystalicznych. Szczególną popularność wzbudzały zeolity [6-8] jako, że przestrzenna forma tych materiałów pozwalała na wprowadzenie dodatkowego elementu do obszaru katalizacji, a mianowicie tzw. kształtoselektywności. Katalizatory te okazały się

bardzo przydatne w wielu reakcjach, ale często są niekompatybilne w odniesieniu do istniejących już linii produkcyjnych prowadzących syntezę z użyciem katalizatorów poprzedniej generacji. Dla wielu procesów przemysłowych, prosta wymiana znanego katalizatora homogenicznego na katalizator heterogeniczny, pracujący w tych samych warunkach, z jednoczesnym wyeliminowaniem procedur typowych dla katalizy homogenicznej byłaby bardzo interesująca. Żądanie to może być spełnione poprzez proces heterogenizacji homogenicznego katalizatora tj. osadzania go na stałym nośniku. Prowadzi to do otrzymania katalizatora heterogenicznego zachowującego większość cech swojego homogenicznego odpowiednika oraz do pozyskania katalizatora łatwiejszego w praktycznym zastosowaniu z dużymi możliwościami do wielokrotnego wykorzystania. W obszarze tym znajdują się również organiczno-nieorganiczne katalizatory hybrydowe z organiczną molekułą związaną z powierzchnią nieorganicznego nośnika za pomocą wiązania kowalencyjnego. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wielu zespołów badawczych katalizatorami, w których zastąpiono dotychczas preferowane sposoby immobilizacji fazy aktywnej poprzez procesy fizysoptyczne, immobilizację wiązaniem jonowym [9-11] czy też procesy enkapsulacji.

Większość prac związanych z immobilizacją liganda na powierzchni tlenkowego żeluzwiązana jest z silikażelem. Krzemionka jest jednym z najczęściej wykorzystywanych nośników, ponieważ z jednej strony jest termicznie i mechanicznie stabilna, a z drugiej strony zapewnia istnienie na powierzchni wielu grup silanolowych. Grupy te pozwalają na wiązanie cząsteczek organicznych, ale nie wykazują silnej kwasowości Lewisa mogącej wpływać na mechanizm katalizowanej reakcji. Niemniej jednak, nawet bardzo słabe centra Brønsteda czystej krzemionki mogą katalizować reakcje uboczne.

W przypadku układów zawierających immobilizowany ligand na powierzchni amorficznych tlenków, syntezę ich prowadzi się albo poprzez modyfikację powierzchni tlenkowego żeluz lub już w trakcie jego tworzenia techniką zol-żelową. Możliwość projektowania syntezy tego typu układów w warunkach bezwodnych mogłaby doprowadzić do otrzymania nowej grupy katalizatorów, co w dużej części stanowiło genezę niniejszej dysertacji doktorskiej.

II CZĘŚĆ LITERATUROWA

*„Doskonałość rzadko występuje w chemii .
Naukowe teorie nie wyskakują
z głów ich twórców w pełnym uzbrojeniu.
Podlegają one powolnemu i stopniowemu rozwojowi (...).
Ale zamiast zastanawiać się nad ich doskonałością ,
zapytajmy po prostu, co przyniosły
i co mogą przynieść w służbie nauki.”*

Gilbert Newton Lewis

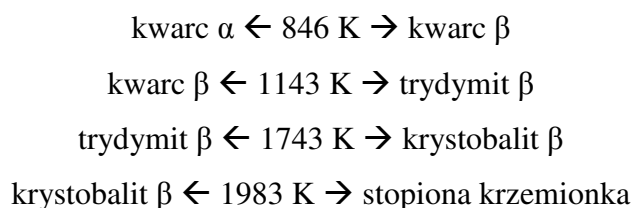
Badania sondażowe związane z realizacją niniejszej dysertacji wykazały, że z wielu tlenkowych układów binarnych ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ jak i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), jedynie w przypadku modyfikacji tlenku krzemu składnikiem cynowym udało się opracować jego syntezę na drodze procesów zol-żel w warunkach bezwodnych. Biorąc pod uwagę powyższy fakt, w doborze informacji literaturowych, starano się uwzględnić zarówno pojedyncze składniki układu jak i zmiany ich właściwości spowodowane obecnością drugiego elementu w podstawowej matrycy.

1. SiO_2 jako składnik matrycy żelowej

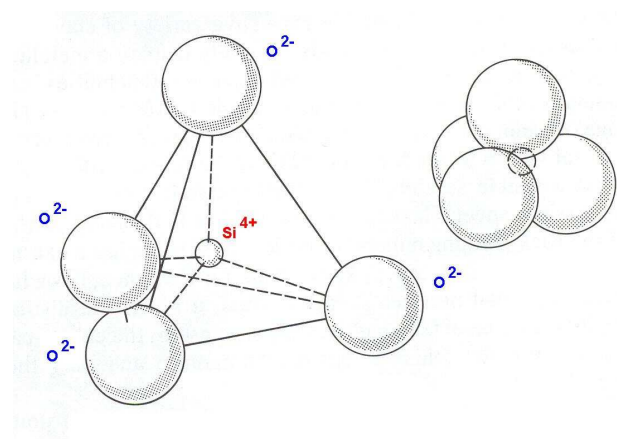
1.1. Właściwości i struktura SiO_2

Dwutlenek krzemu zwany pospolicie krzemionką to związek bardzo szeroko rozpowszechniony na Ziemi, jest składnikiem skał, kamieni szlachetnych i półszlachetnych. W przyrodzie występuje w dużych ilościach jako piasek, który najczęściej zawiera rozmaite zanieczyszczenia. Dwutlenek krzemu w stanie wolnym stanowi ok.12% skorupy ziemskiej, natomiast po uwzględnieniu minerałów, w których występuje w postaci związanej (krzemiany, glinokrzemiany), jego udział procentowy dochodzi do 52% [12]. Dwutlenek krzemu topi się w temp. 1710°C . Nawet podczas bardzo wolnego ochładzania została się na szkliste, bezpostaciowe ciało stałe (szkło kwarcowe). Jego temperatura wrzenia wynosi 2230°C . Krzemionka jest bardzo odporna chemicznie i reaguje jedynie z gorącymi, stężonymi roztworami wodnymi KOH i NaOH , stopionymi Na_2CO_3 i K_2CO_3 , gazowym fluorowodorem (HF) oraz stężonym roztworem tego gazu w wodzie. W wyniku reakcji krzemionki z KOH , NaOH , Na_2CO_3 i K_2CO_3 powstają odpowiednie sole – krzemiany sodu i potasu - które są rozpuszczalne w wodzie i sprzedawane jako tzw. szkło wodne [13].

Chemicznie czysta krzemionka (SiO_2) ma postać bezbarwnych kryształów. W zależności od temperatury możemy spotkać się z jej licznymi odmianami, takimi jak: kwarc α i β (układ heksagonalny), krystobalit α i β (układ regularny), trydymit α , β i γ . Każda z tych odmian ma inną strukturę zarówno w niskiej, jak i w wysokiej temperaturze. Temperatury przejść między poszczególnymi odmianami krzemionki przedstawiają się następująco:



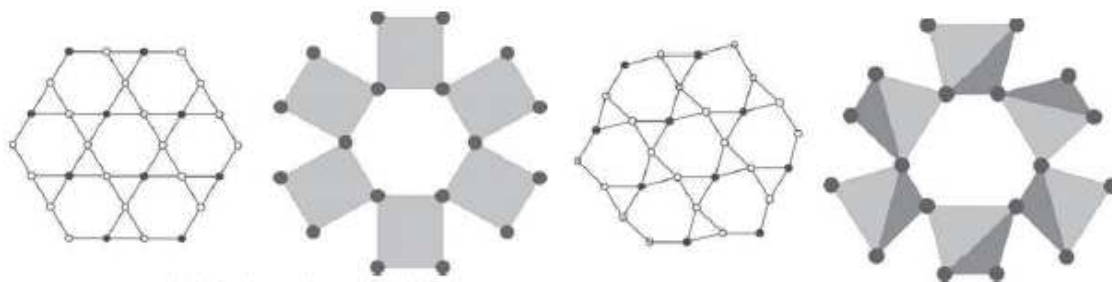
Elementem budowy wszystkich odmian tlenku krzemu jest tetraedr krzemowo-tlenowy (SiO_4), łączący się z innymi czworościanami zawsze narożami (**Rys.1**).



Rysunek 1. Tetraedr krzemowo-tlenowy

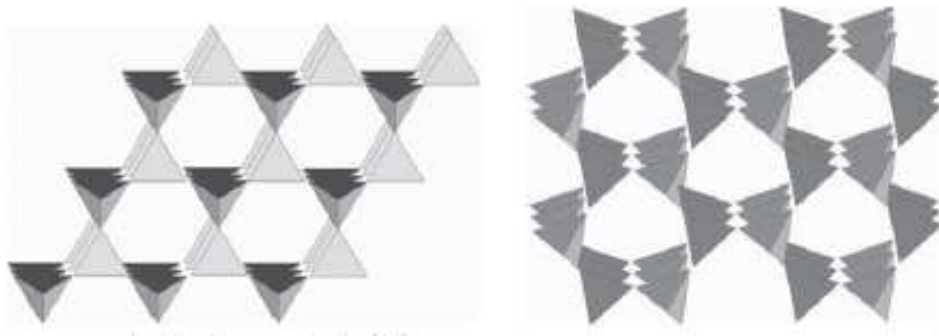
Strukturę kwarcu i innych postaci krzemionki można opisać jako złożoną z czworościanów (SiO_4). We wszystkich krystalicznych odmianach tlenku krzemu, każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch tetraedrów, w wyniku czego powstaje mostek Si-O-Si, natomiast każdy atom krzemu jest powiązany z czterema atomami tlenu. W sieci tej występuje jednak wiele defektów.

Kryształy kwarcu można zidentyfikować jako lewoskrętne lub prawoskrętne na podstawie rozwinięcia ich powierzchni, jak również kierunku, w którym skręcają płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego. Kąt wiązania Si-O-Si w α -kwarcu wynosi około 150° a w β -kwarcu dokładnie 142° (**Rys.2**).



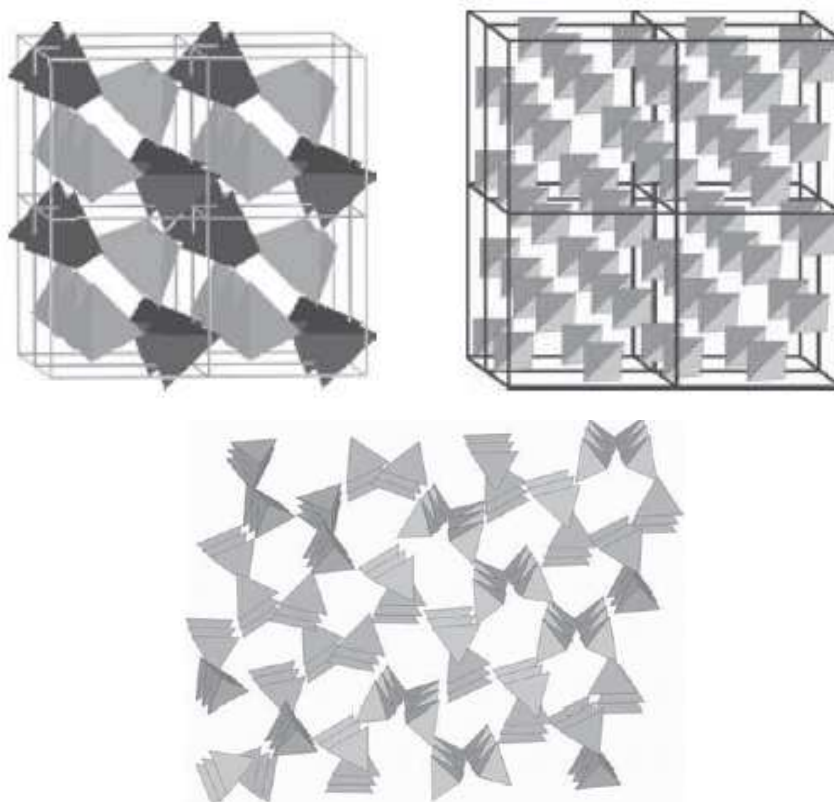
Rysunek 2. Struktura α -kwarcu i β -kwarcu [14]

Struktura trydymitu jest podobna do struktury zwykłego lodu, z atomami krzemu znajdującymi się w położeniach zajmowanych przez atomy tlenu: podobnie krystobalit jest podobny do lodu o strukturze regularnej. Obydwa czworościany łączące się ze sobą wspólnym tlenem są ułożone względem siebie symetrycznie. Struktura β -trydymitu jest nieco zniekształcona strukturą α -trydymitu. Określona jest jako struktura rombowa lub pseudoheksagonalna. Natomiast γ -trydymit ma strukturę jednoskośną (**Rys.3**).



Rysunek 3. Struktura α -trydymitu i β -trydymitu [14]

Krystobalit ma strukturę regularną, w której ułożenie tetraedrów SiO_4 przypomina ułożenie atomów węgla w diamencie. Ułożone są one warstwami wzdłuż osi symetrii ostrosłupa tak, że ich położenie w warstwie pierwszej jest takie samo jak w warstwie czwartej (**Rys.4**). Odmiana ta jest najluźniejszą i najbardziej symetryczną odmianą krzemionki [14].



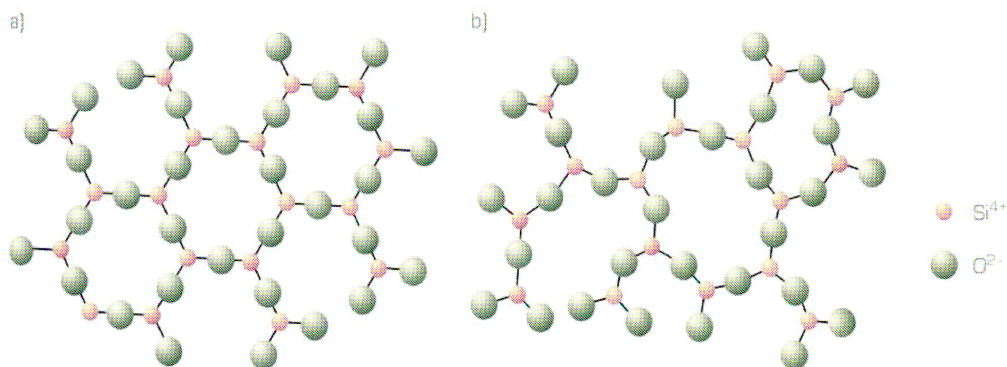
Rysunek 4. Struktura α -krystobalitu , β -krystobalitu oraz γ -krystobalitu [14]

1.2. Żele krzemionkowe

Tetraedr krzemowo-tlenowy jest również podstawowym elementem strukturalnym żeli krzemionkowych, które są ciałami stałymi. W zależności od stopnia uporządkowania tetraedrów w sieci, żele mogą występować w dwóch formach:

- krystalicznej (**Rys.5.a**)
- amorficznej (**Rys.5.b**)

W katalizie forma amorficzna żelu krzemionkowego jest cenionym nośnikiem składników katalitycznie aktywnych. Wiadomo też, że substancje aktywne mogą być inkorporowane w porach żelu, a korzystając z metody zol-żel pułapkowane wewnątrz jego sieci.



Rysunek 5. Forma żelu krzemionkowego: **a)** krystaliczna, **b)** amorficzna [15]

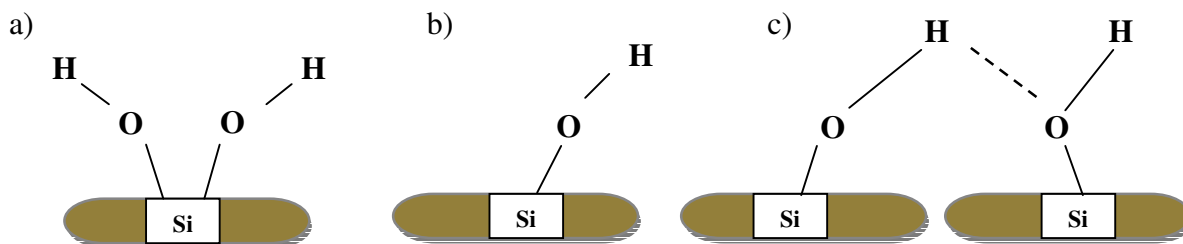
West i współpracownicy stosując obliczenia kwantowo-chemiczne ustalili, że cykliczne tetramery siloksanowe są faworyzowane energetycznie w porównaniu do łańcuchów liniowych [16]. Analiza dyfrakcyjna z wykorzystaniem promieniowania X potwierdziła obecność pierścieni czteroczłonowych zarówno na etapie oligomeryzacji, jak również w finalnym żelu [17]. Kolejną formą cykliczną powszechnie występującą w żelu krzemionkowym jest sześcioczłonowy pierścień siloksanowy [18, 19].

Choć żele krzemionkowe są obecnie stosowane w wielu dziedzinach, wydaje się że ich potencjał nie jest jeszcze w pełni wykorzystany. Dowodzi tego ilość prac naukowych opublikowanych w ostatnich latach na temat samych żeli krzemionkowych jak i materiałów, które współtworzą [20-22].

1.3. Charakterystyka powierzchni

W porównaniu z powierzchniami większości tlenków metali, powierzchnia krzemionki jest niemalże chemicznie bierna. Najbardziej aktywnymi centrami są grupy silanolowe (grupy OH), które charakteryzują się słabą kwasowością. Według Snydera i innych autorów [23], na powierzchni żelu krzemionkowego wyróżnia się trzy rodzaje miejsc aktywnych wynikających z obecności grup hydroksylowych tj. grupy podwójne (bliźniacze) czyli dwie grupy $-OH$ na tym samym atomie krzemu (**Rys.6.a**), grupy pojedyncze (izolowane) - grupa hydroksylowa na atomie krzemu niezwiązanym z żadnymi innymi

grupami silanowymi (**Rys.6.b**) i grupy sąsiednie - grupy OH na sąsiednich atomach krzemu oddalonych o jeden mostkujący atom tlenu (**Rys.6.c**).

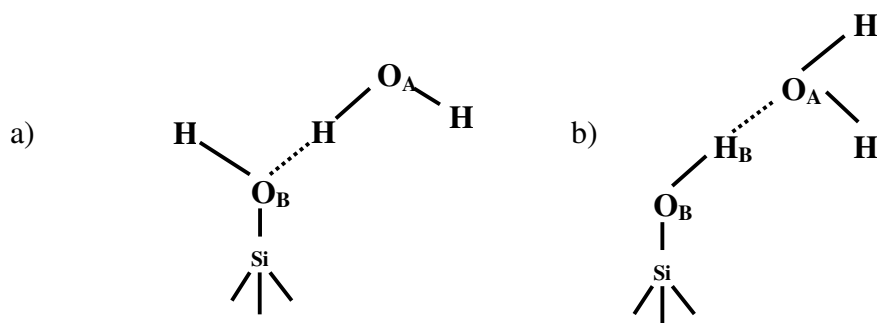


Rysunek 6. Grupy silanowe na powierzchni krzemionki:

a) podwójne (bliźniacze), **b)** pojedyncze (izolowane), **c)** sąsiednie

Reaktywność powierzchni krzemionki w dużym stopniu zależy od zdolności grup silanowych do wzajemnego oddziaływania, czyli od tworzenia wiązań wodorowych. Tworzenie tych wiązań jest zależne przede wszystkim od odległości dwóch sąsiednich grup silanowych oraz od ich ruchliwości. Grupy bliźniacze są położone za blisko siebie, żeby utworzyć wiązania wodorowe, z kolei grupy izolowane są zbyt daleko. Wiązania wodorowe tworzą się tylko w przypadku grup sąsiednich.

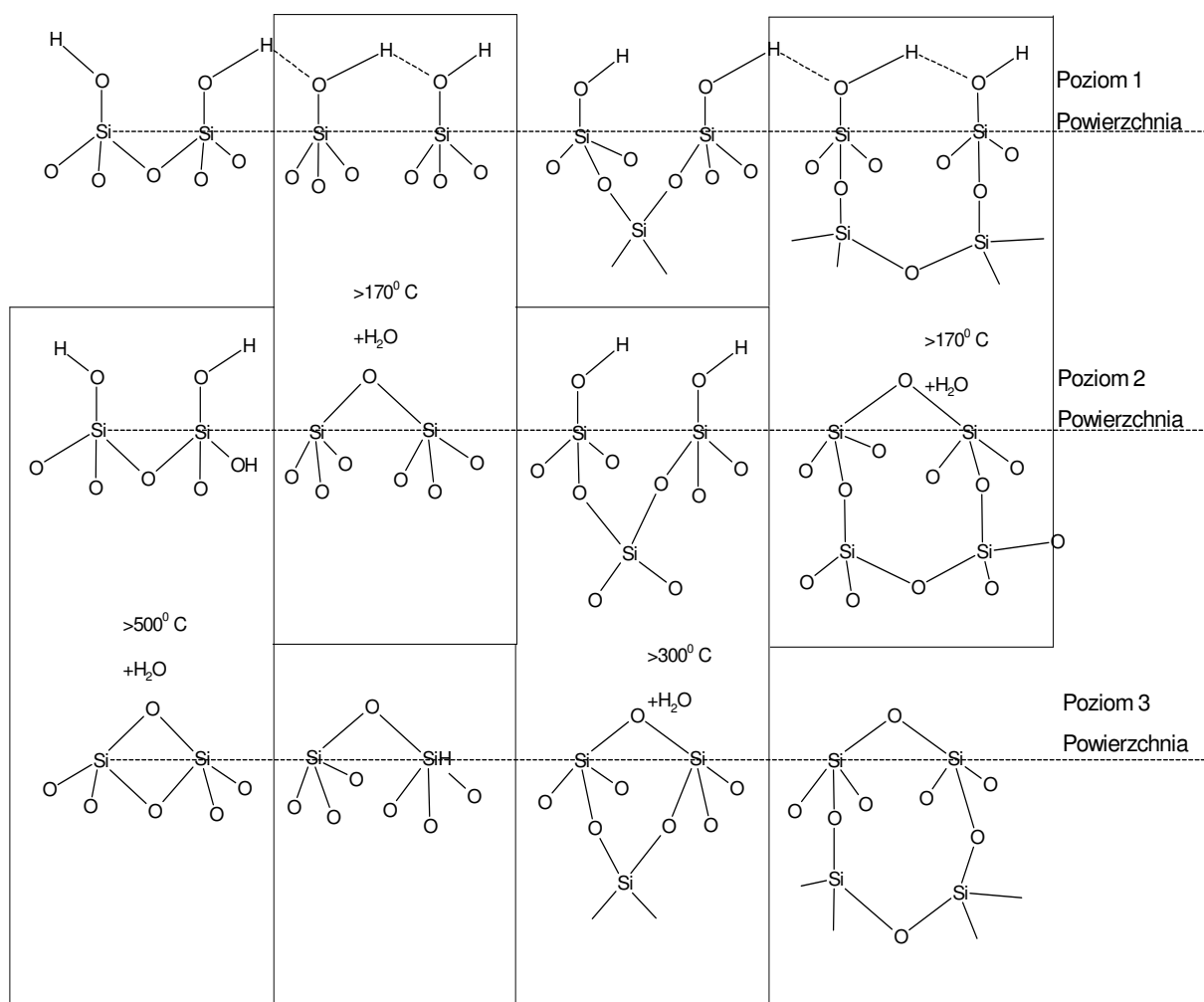
Biorąc pod uwagę przypadek, kiedy krzemionka jest w pełni uwodniona, na jej powierzchni zaadsorbowane są cząsteczki wody, dla których głównymi centrami adsorpcji są grupy silanowe. Istnieją dwa rodzaje adsorpcji H_2O przy niskim stopniu pokrycia. Pierwszym typem orientacji cząsteczki wody względem grup silanowych jest wiązanie pomiędzy wodorem z H_2O i tlenem z grupy silanowej (**Rys.7.a**), drugim typem jest wiązanie między tlenem z wody i wodorem z grupy silanowej (**Rys.7.b**).



Rysunek 7. Podstawowe typy orientacji cząsteczek wody w odniesieniu do grup silanowych na powierzchni SiO_2 [24]

Odwadnianie powierzchni SiO₂

Wodę fizycznie zaadsorbowaną można łatwo usunąć z powierzchni krzemionki w procesie wygrzewania w temperaturze do 120⁰C [25]. Proces kalcynacji w temperaturze powyżej 700⁰C prowadzi do całkowitej dehydroksylacji powierzchni. W czasie wygrzewania w wysokich temperaturach zachodzi reakcja prowadząca do wytworzenia grup siloksanolowych (Si-O-Si).

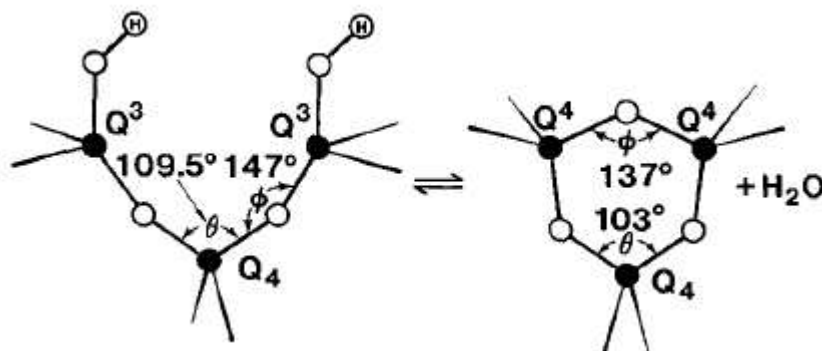


Rysunek 8. Odwadnianie powierzchni SiO₂

Jak pokazano na **Rys.8** odwadnianie powierzchni to stopniowe usuwanie zaabsorbowanej fizycznie wody, sąsiednich grup hydroksylowych związanych wiązaniem wodorowym, a także izolowanych grup hydroksylowych. Ponieważ powierzchniowe hydroksyle są kluczowymi czynnikami dla fizysorpcji, odwadnianie powoduje, że powierzchnia zmienia się i stopniowo staje się bardziej hydrofobowa [26].

Zmiana charakteru powierzchni powoduje, że na odwodnionej powierzchni powstają cykliczne cząstki. Badania reaktywności tych powierzchni wykonane przez Morrowa i Cody'ego [27, 28] pokazały, że kinetyka reakcji chemisorpcji znacząco zależy od rozmiaru pierścienia.

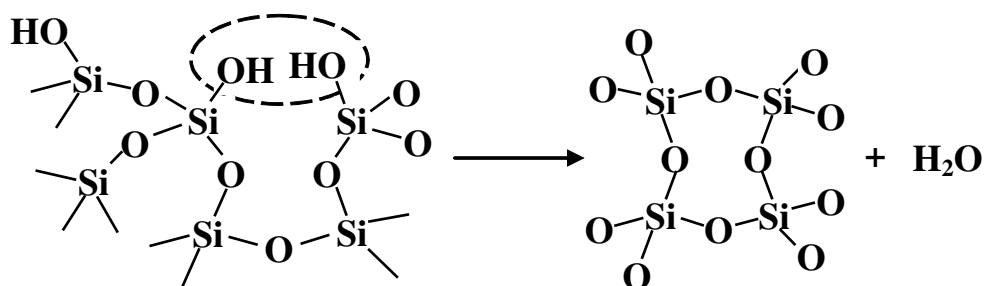
Połączone badania ^{29}Si MAS NMR ze spektroskopią Ramana [29] pokazują, że odwadnianie powierzchni powyżej 200°C powoduje powstanie zaskakująco dużego stężenia cyklicznych trisiloksanów (trójczłonowych pierścieni) (**Rys.9**).



Rysunek 9. Schemat powstawania trójczłonowego pierścienia siloksanowego [30]

W temperaturze poniżej 400°C tworzą się pierścienie czteroczłonowe, co ilustruje **Rys.10**.

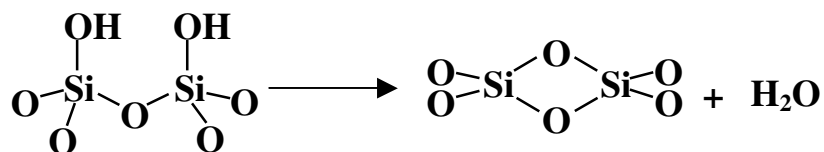
$T < 400^{\circ}\text{C}$



Rysunek 10. Schemat powstawania czteroczłonowego pierścienia siloksanowego [31]

Odwadnianie SiO_2 w temperaturze powyżej 500°C oraz przy zastosowaniu próżni powoduje powstanie na powierzchni pierścieni dwuczłonowych według schematu przedstawionego poniżej (**Rys.11**).

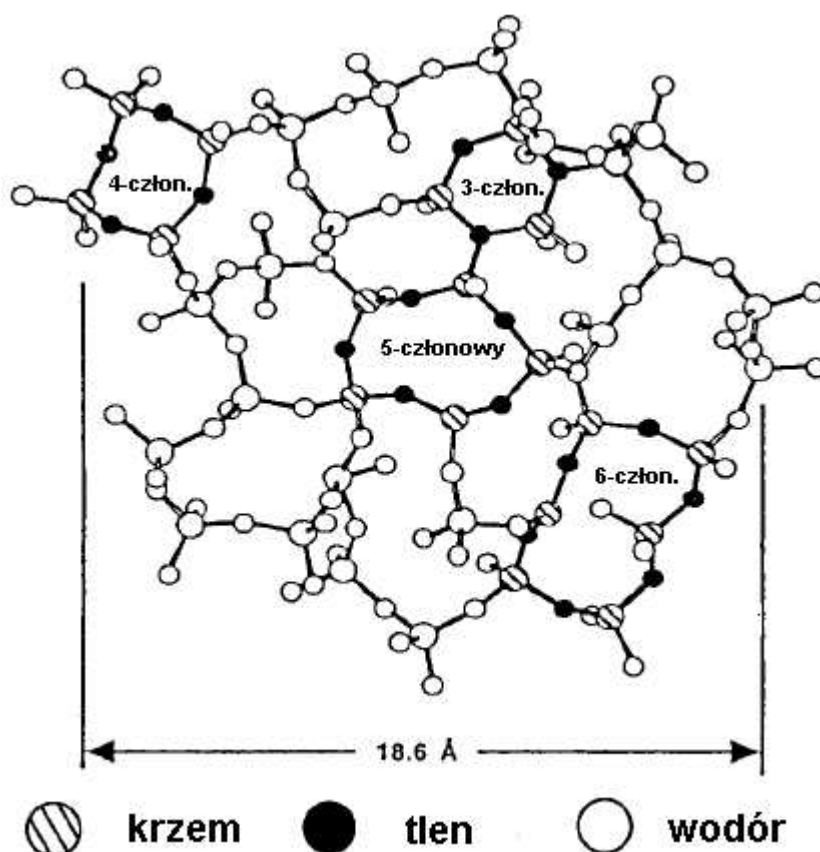
$T > 500^{\circ}\text{C}$



Rysunek 11. Schemat powstawania dwuczłonowego pierścienia siloksanowego [31]

Jeżeli istnieje możliwość utworzenia podczas odwodnienia dwu-, trój- i czteroczłonowych pierścieni, prawdopodobnie możliwe jest powstanie także pięcio- i wyżej członowych pierścieni na powierzchni krzemianów. Jednakże nie można ich zidentyfikować za pomocą spektroskopii wibracyjnej, co więcej zginanie się wiązań Si-O-Si pozwala, by kąt między tymi atomami zbliżył się do wartości kąta równowagowego (150°) dla pierścieni zawierających więcej niż cztery krzemy, więc pięcioczłonowe i większe pierścienie nie mogą być także zidentyfikowane na podstawie przesunięcia chemicznego ^{29}Si [26].

Ciepło tworzenia dwu- i trójczłonowych pierścieni, oparte na obliczeniach orbitali molekularnych (MO) cząstek cyklicznych oszacowano na 55.4 i 24.4 Kcal/(mol pierścieni) [32]. Te dodatnie wartości ukazują nakład energii potrzebny by zmniejszyć kąty Si-O-Si i O-Si-O oraz zwiększyć długość wiązania Si-O. Naprężenie pierścienia powoduje, że optymalną konfiguracją jest konfiguracja płaska. Większe pierścienie mogą ulegać odkształceniom, które powodują, że kąty φ (fi) i θ (teta) oraz długość wiązania Si-O zbliżają się do wartości w stanie równowagi. Zatem czteroczłonowe i większe pierścienie w zasadzie nie ulegają naprężeniom [26].



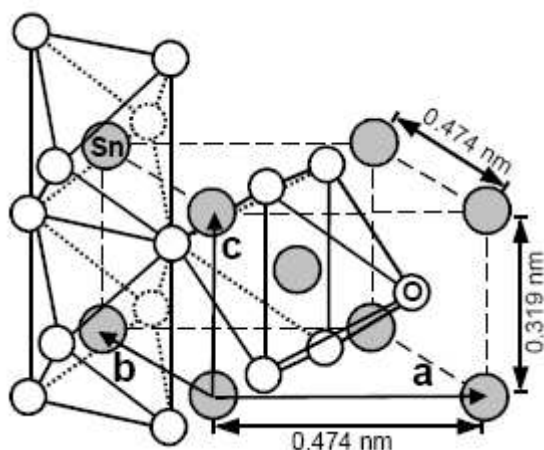
Rysunek 12. Struktura amorficznego dwutlenku krzemu z rozkładem pierścieni Bell-Dean'a [33]

2. SnO₂ - modyfikator matrycy krzemionkowej

2.1. Właściwości i struktura SnO₂

Tlenek cyny (IV) występuje w przyrodzie jako minerał kasyteryt, mający strukturę rutylu (**Rys.13**). Znane są również inne odmiany krystalograficzne (heksagonalna i tetragonalna). Tlenek cyny (IV) otrzymuje się laboratoryjnie przez rozpuszczenie cyny w kwasie azotowym. W wyniku tej reakcji otrzymujemy kwas β -cynowy. Natomiast hydroliza wodnych roztworów soli cyny (IV) daje kwas α -cynowy. W wyniku prażenia obu tych kwasów powstaje SnO₂.

Kasyteryt i sztucznie otrzymany tlenek są całkowicie nierozpuszczalne w wodzie, działają na nie jedynie stężone roztwory kwasów i zasad. Ze stopionymi wodorotlenkami metali alkalicznych tlenek cyny (IV) daje cyniany, a w obecności siarki – tiocyniany [34]. Masa cząsteczkowa dwutlenku cyny wynosi 150,69. Temperatura topnienia 1127⁰C, natomiast temperatura wrzenia zawiera się w przedziale od 1800 do 1900⁰C.



Rysunek 13. Komórka elementarna struktury krystalicznej SnO₂. Jest to jedna z trzech odmian tego tlenku, rombowa – kasyteryt [35]

Dwutlenek cyny jest półprzewodnikiem typu n z szeroką przerwą energetyczną ($E_g \approx 3,6$ eV), a więc w temperaturze pokojowej oraz w czystej postaci wykazuje właściwości charakterystyczne dla izolatorów. Powszechnie akceptowanym poglądem jest przyjęcie przewodnictwa tlenku w masie dzięki defektom niestechiometrycznym (SnO_{2-x}). Ogólną naturę półprzewodnictwa tlenku cyny (IV) opisał i uzasadnił Vicent [36] określając dwa mechanizmy mające wpływ na proces przewodnictwa:

- Niestechiometryczność (obecność defektów sieciowych)
- Zmiana walencyjności (domieszkowanie jonami metali o innej strukturze elektronowej)

Kolejnym z czynników mających wpływ na przewodnictwo tlenku jest jego morfologia, wpływająca na ruchliwość i ilość nośników ładunku oraz na wielkość międzykrystalicznej bariery potencjału.

2.2. Morfologiczna wrażliwość SnO₂ na czynnik temperaturowy

Wpływ temperatury na przewodnictwo ma istotne znaczenie w przypadku projektowania czujników gazowych. Przebieg zależności przewodnictwa od temperatury ma charakter sigmoidalny. W zależności od metody preparatyki próbki wykazuje ona maksima i minima dla różnych temperatur. Zmiany te są najprawdopodobniej związane z barierą Schottky'ego, która może być modulowana przez obecność na powierzchni różnego typu indywiduów, w szczególności dla próbek, które nie uległy procesowi spiekania. Powyżej temperatury 400⁰C przewodnictwo tlenku jest limitowane ilością powierzchniowych grup O⁻.

Temperatura ma też znaczący wpływ na czułość SnO₂, ponieważ wywiera wpływ na właściwości fizyczne półprzewodników (np. długość Debye'a). Ponadto temperatura oddziałuje na właściwości powiązane z procesami zachodzącymi przy powierzchni (adsorpcja i desorpcja).

Ważna z punktu widzenia czułości sensora jest także struktura porowata tlenku. W literaturze znane są doniesienia o tlenkach wykazujących zarówno strukturę mikroporowatą, mezoporowatą jak i makroporowatą. Temperatura obróbki wstępnej jak i temperatura eksploatacji czujnika wpływa w znaczący sposób na właściwości teksturalne. W przypadku materiałów mikroporowatych wygrzewanie w temperaturze powyżej 650⁰C prowadzi do niemal całkowitego zaniku frakcji mikroporów i pojawienia się ewentualnych makroporów. Możliwe jest także powstanie materiału nieporowatego. Rozwinięcie oraz stabilizacja powierzchni właściwej materiału mającego kontakt z analizowanymi gazami stanowi jeden z najważniejszych problemów przy projektowaniu i konstrukcji czujników. Duża powierzchnia adsorpcyjna pozwala zarówno na zwiększenie czułości samego tlenku, jak również na uzyskanie dużej dyspersji dodatków modyfikujących, np. platyny.

Temperatura jest parametrem, który wpływa na krystaliczność (rozmiar krystalitów). W większości przypadków zwiększenie temperatury depozycji zwiększa krystaliczność otrzymanego filmu. W związku z tym badanie defektów staje się bardzo ważne, ponieważ obróbka termiczna prowadzi do różnego rozkładu wakancji.

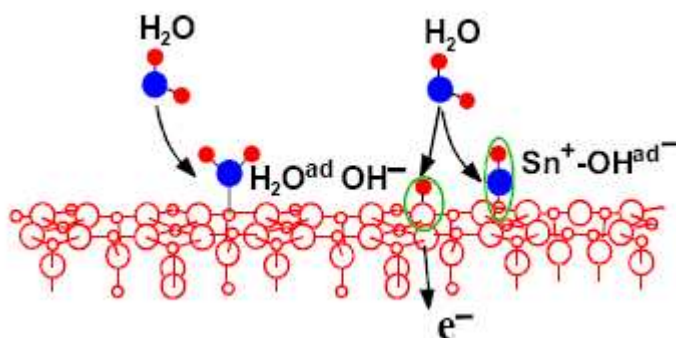
2.2.1. Proces dehydroksylacji powierzchni SnO₂

Badania desorpcji wody z powierzchni tlenku cyny (IV) pozwoliły stwierdzić, że na jego powierzchni istnieją jej różne typy :

- powierzchniowe grupy hydroksylowe, które w wyniku obróbki termicznej ulegają przekształceniu w zasadowe grupy O⁻, z wydzieleniem cząsteczki wody
- woda adsorbowana fizycznie
- woda związana wiązaniami wodorowymi

Rodzaje indywiduów powierzchniowych na SnO₂ i temperaturę ich desorpcji przedstawiono w **Tab.1**.

Rodzaj i ilość wody zawartej w tlenku zależy w głównej mierze od metody preparatyki tego związku. Przykładowo otrzymywanie żelowych form dwutlenku cyny prowadzi do otrzymania produktu o dużej zawartości wody, natomiast techniki takie jak CVD³ prowadzą do produktu o jej niewielkiej ilości. Całkowite usunięcie powierzchniowych grup hydroksylowych z powierzchni dwutlenku cyny jest trudne. Nawet po kalcynacji SnO₂ w temperaturze 700⁰C stwierdza się ich obecność.



Rysunek 14. Adsorpcja wody na dwutlenku cyny. Lewa strona: adsorpcja cząsteczkowa.
Prawa strona: adsorpcja dysocjacyjna [37]

Adsorpcja wody na powierzchni dwutlenku cyny jest oparta głównie na reakcji [38]:



³CVD- Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *Chemical vapour deposition*) jest to jedna z metod obróbki cieplno-chemicznej materiałów. Służy do nanoszenia cienkich powłok na obrabiany materiał w celu zwiększenia/zmiany właściwości fizycznych, chemicznych lub mechanicznych powierzchni obrabianego materiału.

Tabela 1. Rodzaje indywidualów powierzchniowych na SnO₂ i temperatura ich desorpcji

Rodzaj indywidualów powierzchniowych	Technika badawcza	Przybliżona temperatura desorpcji [K]	Energia desorpcji eV	Literatura
Woda fizysorbowana	TPD	330	0,46	[39, 40]
Wiązanie wodorowe		420	niewyznaczona	
Powierzchniowe grupy hydroksylowe		520	1,04	
		690-715	0,94	
		760-770	1,35	
Grupy hydroksylowe/ powierzchniowe O ²⁻		880-890	1,72	
Woda fizysorbowana	TPD	380	niewyznaczona	[41]
Powierzchniowe grupy hydroksylowe	TPD	670	niewyznaczona	
Grupy hydroksylowe adsorbowane na ścianie [100]	TPD	513	1,47	[42]
Grupy hydroksylowe adsorbowane na ścianie [101]	TPD	573	1,68 lub 2,29	
Woda fizysorbowana	Mikrowaga	290-330	niewyznaczona	[43]
Wiązanie wodorowe		350-380	niewyznaczona	
Powierzchniowe grupy hydroksylowe		400-410	niewyznaczona	
		460-480	niewyznaczona	
		540	niewyznaczona	
		590	niewyznaczona	

2.3. Katalityczne aplikacje z udziałem dwutlenku cyny

Tlenek cyny (IV) jest powszechnie stosowanym materiałem katalitycznym w szerokim zakresie reakcji, zarówno w swojej czystej formie oraz jako nośnik fazy metalicznej. Może też być jednym z tlenków w układach wieloskładnikowych, jak jest w przypadku niniejszej pracy. Poniżej, w **Tab.2** zaprezentowano przykłady reakcji katalitycznych opartych na katalizatorach zawierających SnO_2 . Jak widać są to głównie reakcje utlenienia-redukcji czyli związane z transferem elektronów.

Istotne jest poznanie natury powierzchni tlenku cyny, określenie jej właściwości kwasowo-zasadowych oraz właściwości adsorpcyjnych. Dzięki wiedzy na temat wyżej wymienionych parametrów możliwe jest przewidywanie oddziaływań zachodzących pomiędzy powierzchnią a substancją adsorbowaną. Ponadto badania empiryczne pozwalają na przewidywanie wpływu dodatków na zmiany właściwości elektronowych tlenku – przewodnictwa oraz selektywności detekcji. Z aplikacyjnego punktu widzenia istotne jest określenie czynników wpływających negatywnie na czułość, mogących zatruwać centra powierzchniowe.

Spośród zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, które mogą oddziaływać z powierzchnią SnO_2 i w istotny sposób zmieniać jej właściwości można wymienić: tlenek węgla, tlenki azotu oraz węglowodory. Tlenek węgla jest silnie adsorbowany na powierzchni SnO_2 , ulegając reakcji utlenienia. W wyniku tego na powierzchni dwutlenku cyny mogą powstawać grupy węglanowe, jedno i dwukleszczowe, takie same jak w przypadku adsorpcji CO_2 . Powstające węglany dwukleszczowe są niestabilne i ulegają przekształceniu w jednokleszczowe. Tlenek azotu (II) ulega adsorpcji odwracalnej na SnO_2 z utworzeniem rodnika $\text{NO}\cdot$ lub formy $\text{Sn}(\text{NO})_2$. Redukcja NO do N_2O i N_2 zachodzi na silnie zredukowanej powierzchni SnO_2 , nawet w temperaturze pokojowej. Tak silne oddziaływanie tlenku azotu sprawia, że SnO_2 jest również doskonałym materiałem do konstrukcji czujników tego gazu. Chemisorpcja etanu nie zachodzi na czystym SnO_2 , zachodzi natomiast w przypadku układów binarnych $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ lub układów zawierających fazę metaliczną np. Pd. Węglowodory nienasycone np. eten, propen są dużo bardziej reaktywne i ulegają chemisorpcji. Detekcja i analiza ilościowa powierzchniowych centrów zasadowych typu Lewisa znajdujących się na powierzchni dwutlenku cyny pozwala na wstępne oszacowanie przydatności tego tlenku w zastosowaniu go jako materiału w technologii czujników. Właściwości detekcyjne SnO_2 są oparte na oddziaływaniu zasadowych centrów Lewisa z adsorbowanymi cząsteczkami. Adsorpcja wywołuje zmiany w strukturze elektronowej tlenku a w konsekwencji zmiany w jego przewodnictwie.

Tabela 2. Przykłady procesów katalizowanych przez SnO₂

Proces	Materiał katalityczny	Literatura
Całkowite utlenienie		
$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	SnO ₂	[44]
	SnO ₂ - CuO	[45]
	SnO ₂ -Pd	[46,47]
	SnO ₂ - CrO ₃	[48]
$\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	SnO ₂	[49]
$\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 0,5 \text{N}_2$	SnO ₂ -CuO	[50]
	SnO ₂ -Pd	[51]
	SnO ₂ -Cr ₂ O ₃	[52]
$\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	SnO ₂ -Cr ₂ O ₃	[53]
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Sn - Sb - O	[54]
Częściowe utlenianie i amoksydacja		
o- ksylen \rightarrow bezwodnik ftalowy	SnO ₂ - V ₂ O ₅	[55]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO}$	Sn - Sb - O	[56,57]
	SnO ₂ MoO ₃	[58]
	Sn -V- O	[59]
CH₃CH=CH₂ \rightarrow CH₃COCHO	SnO ₂ MoO ₃	[60,61,62]
n- butan \rightarrow CH₃CO CH₂ CH₃	SnO ₂ MoO ₃	[62]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	Sn - Sb - O	[63]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	Sn - Sb -Fe-O	[64]
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$	SnO ₂ - MoO ₃	[65,66]
	Sn- V- O	[67]
	SnO ₂ -Pt(elektROUTLENIANIE)	[68]
	SnO ₂ -Pt(elektROUTLENIANIE)	[69,70]
Kondensacja utleniająca i odwodornienie utleniające		
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$	SnO ₂	[71]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow 1, 5 \text{ heksadien}$	Sn- Bi- O	[72,73]
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	SnO ₂ - P ₂ O ₅	[74]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	SnO ₂ - P ₂ O ₅	[75,76,77,78]
$\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{RC}_6\text{H}_4 \text{CH}=\text{CH}_2$ (R= H, 2-CH ₃ , 4-(CH ₃) ₃ C, 4-Cl)	SnO ₂ - P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃	[79]
n- buten \rightarrow butadien	SnO ₂ - P ₂ O ₅	[80,81,82,83]
Izomeryzacja węglowodorów		
n- buten	SnO ₂	[84]
	Sn - Sb - O	[85,86]
1- buten	SnO ₂ - TiO ₂	[87]
cyklopropan	Sn - Sb - O	[85]
	SnO ₂ - ZrO ₂	[88]
Dehydratacja		
i- C₂H₇OH \rightarrow CH₃CH=CH₂	SnO ₂ - P ₂ O ₅	[89]
	SnO ₂ - V ₂ O ₅	[90]
	SnO ₂ -MoO ₃	[91]

3. Binarne układy tlenkowe jako nośniki fazy metalicznej i podłoże dla reagentów sprzęgających

Modyfikacja tlenku krzemu dodatkiem innego tlenku jest szeroko stosowana w praktyce [92-96]. Wprowadzenie drugiego składnika prowadzi do otrzymania odmiennego jakościowo układu, o zmienionych parametrach fizykochemicznych. Odbiciem tego stanu rzeczy jest równoczesna zmiana właściwości zarówno katalitycznych, jak i zmiana oddziaływań w odniesieniu do układu metal – nośnik. Sprawą istotną wydaje się więc poznanie specyfiki oddziaływania zarówno rodzaju, jak i ilości drugiego składnika na właściwości SiO_2 . Natomiast sprawą pożądaną jest umiejętna i świadoma kontrola tych zmian. Wiedza na temat mechanizmów oddziaływania drugiego składnika takiego układu pozwala na otrzymanie materiału o założonych właściwościach.

Dwutlenek krzemu należy do katalizatorów o niewielkiej mocy kwasowej. Nie obserwuje się w jego przypadku występowania centrów kwasowych typu Brønsteda ani centrów kwasowych Lewisa, a co za tym idzie nie katalizuje on procesów, dla których wymagana jest obecność centrów tego typu. Istnienie na powierzchni centrów określonego typu i określonej mocy będzie warunkowało możliwość zajścia danej reakcji. Będzie również determinowało rodzaj oddziaływań powierzchni danego nośnika z prekursorem fazy metalicznej lub innej fazy aktywnej.

Interesującą właściwością, która bezpośrednio wynika ze zmieszania tlenków jest możliwość generacji mocnych centrów kwasowych związanych z tworzeniem się obszarów międzyfazowych lub z możliwością związania się obu komponentów [97]. W celu osiągnięcia maksymalnej ilości tych centrów, pożądaną jest zastosowanie takiej metody preparatywnej, która zapewniałaby homogeniczne wymieszanie składników na poziomie molekularnym. Technika, która oferuje nam kontrolę homogenności mieszaniny jest metoda zol-żel. Niepodważalnym atutem tego procesu jest bowiem zdolność do zmiany relatywnej reaktywności prekursorów syntetyzowanego układu tlenkowego.

W grupie prof. Kirszensztejna przeprowadzono szerokie badania wpływu modyfikacji SiO_2 innymi składnikami typu tlenkowego. W badaniach tych otrzymano dwuskładnikowe żele z następującymi tlenkami: La_2O_3 , Nd_2O_3 oraz będący tematem niniejszej pracy układ $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Wszystkie te układy otrzymano metodą zol-żel w środowisku bezwodnym.

Układ $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ znany jest od lat [98-100], ale nigdy wcześniej nie był otrzymywany metodą zol – żel bez dodawania wody do początkowego układu. Po raz pierwszy został on tak zsyntezowany przeze mnie.

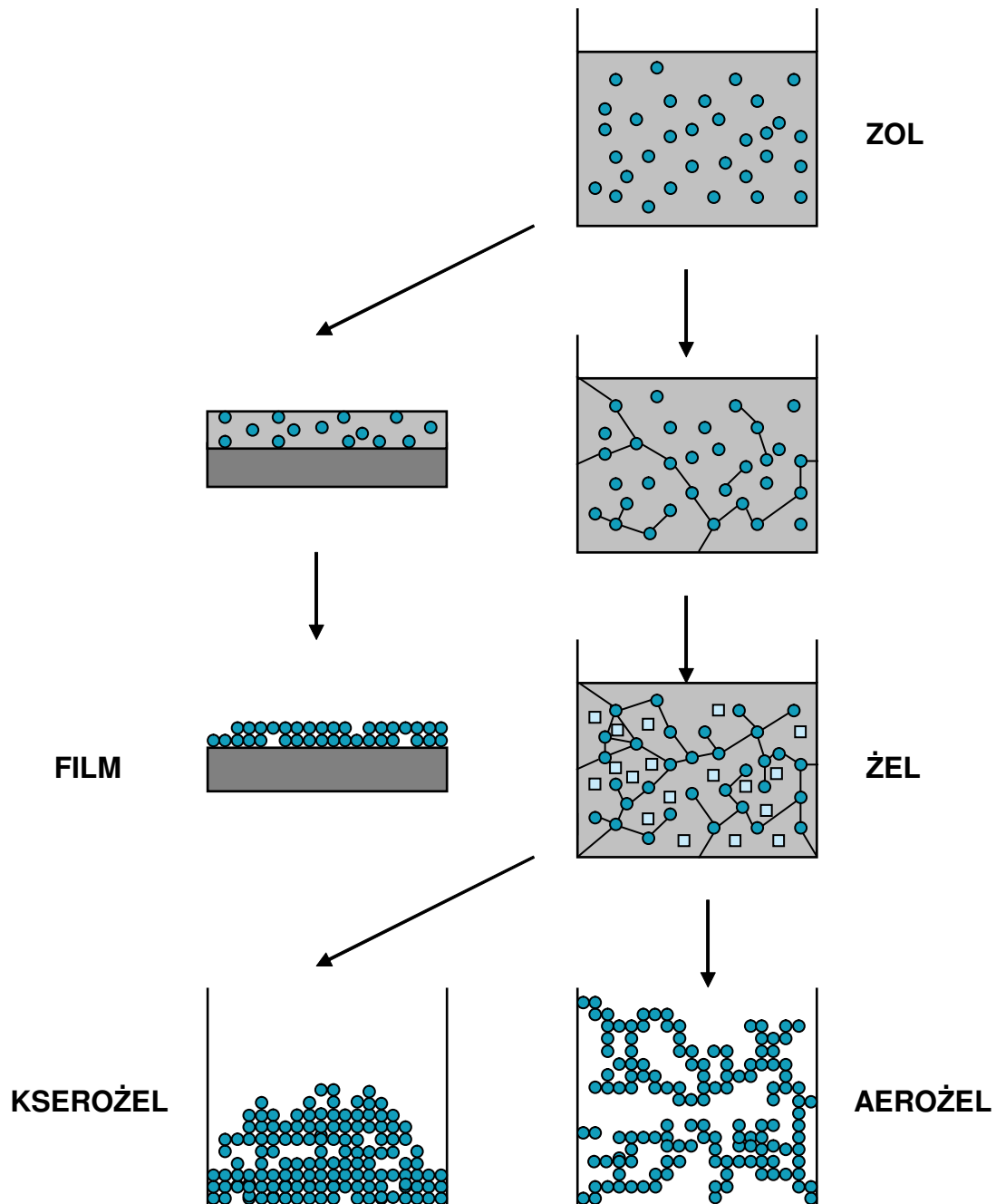
4. Metoda zol-żel w syntezie binarnych układów tlenkowych

Początki badań nad procesem zol-żelowym sięgają połowy XIX wieku, kiedy to Ebelman i Graham otrzymali pierwsze żele krzemionkowe. Według ich obserwacji "Pod wpływem wilgotnego powietrza, ester krzemowy stopniowo zmienia się w przejrzystą stałą masę, która jest niczym innym jak krzemionką porównywalną do najbardziej czystego kryształu górskiego" [101].

Pomimo wielu laboratoryjnych osiągnięć metoda ta początkowo nie znajdowała zastosowania technologicznego. Pierwszy patent "zol żel" został wprowadzony w 1939 roku, w Niemczech przez firmę Schott Glaswerke do produkcji lusterek. Na początku lat 70-tych XX wieku, po tym jak poznano czynniki wpływające na żelowanie i znacznie przyspieszono ten proces, nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania przemysłu metodą zol-żelową. Dziś metoda ta jest łatwą i stosunkowo taną techniką otrzymywania różnych materiałów w formie cienkich warstw (filmów), monolitów i nanoproszków. Warunki syntezy pozwalają na domieszkowanie tych materiałów różnymi substancjami chemicznymi i biologicznymi oraz na powierzchniową modyfikację grupami funkcyjnymi. Wpływa to na zmianę właściwości tych materiałów (wielkość i objętość porów, wielkość powierzchni) oraz poszerza obszar ich zastosowań. Materiały otrzymywane metodą zol-żel mogą być użyte jako wspomniane wcześniej katalizatory bądź nośniki katalizatorów a także optyczne i elektryczne czujniki, antyrefleksyjne powłoki, powłoki na implanty i materiały do zastosowań optycznych [102]. Proces zol-żel zapewnia też wygodny sposób immobilizacji, zamykania i enkapsulacji dla szerokiej gamy materiałów organicznych (np. enzymów, leków) i nieorganicznych. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat proces zol-żel urósł do niezmiernie ważnego elementu całej branży chemicznej. Bardzo ważny jest także jego udział przy produkcji wszelkiego rodzaju szkła czy ceramiki. Technologia ta umożliwiła również tworzenie szkło-ceramiki, czyli wolnych od pęknięć odlewów żeli, z których to, poprzez poddanie kontrolowanemu ogrzewaniu, uzyskuje się polikrystaliczną ceramikę [103].

Największą zaletą metody zol-żel jest, poprzez odpowiednie dobranie parametrów, możliwość sprawowania kontroli nad wybranymi etapami reakcji. W konsekwencji prowadzi to do względnie łatwego uzyskania wymaganych produktów. Dodatkowym atutem jest możliwość otrzymania wyjątkowych oddziaływań typu tlenek-tlenek, nieosiągalnych klasycznymi metodami otrzymywania katalizatorów.

Metoda zol-żel stanowi sposób syntezy chemicznej, opartej na reakcjach chemicznych zachodzących w roztworach oraz na przemianach roztworu wyjściowego w zol, zolu w żel, a następnie żelu w ciało stałe, najczęściej o budowie amorficznej [104].



Rysunek 15. Schemat procesu zol-żel

4.1. Główne etapy metody zol-żel

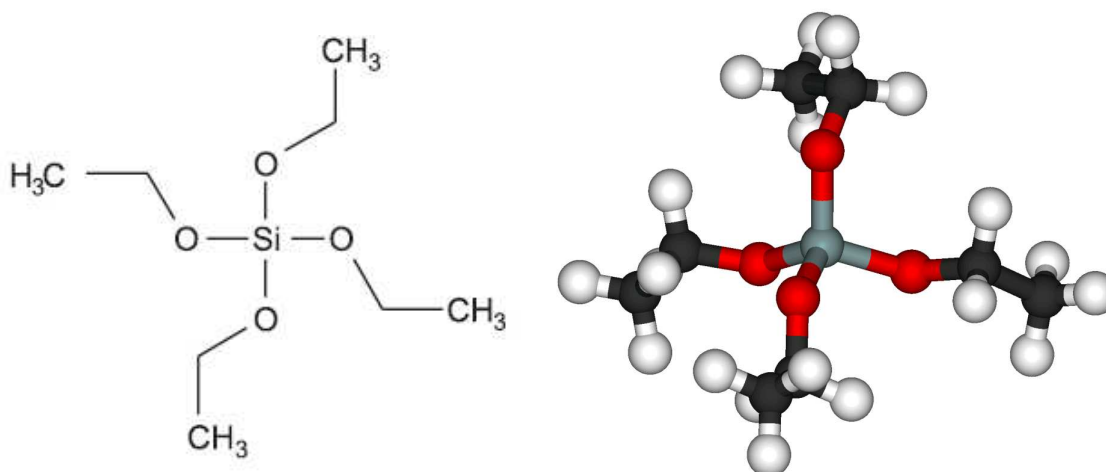
Etapy metody zol-żel zostały przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej na przykładzie syntezy żelu krzemionkowego.

We wszystkich odmianach metody zol-żel można wyróżnić następujące etapy:

a) Przygotowanie zolu

W etapie tym następuje wprowadzenie prekursorów w celu uzyskania homogennego roztworu zolowego.

Metoda zol-żel posiada wiele odmian, ale najpopularniejszą z nich jest metoda alkoholowa, w której prekursorami są alkohole o ogólnym wzorze $M(OR)_n$, gdzie: M oznacza pierwiastek przejściowy lub metal; R w grupie alkoholowej -OR, to rodnik alkilowy; n = wartościowość metalu. Do najczęściej stosowanych prekursorów należą alkohole krzemu: tetrametoksy- i tetraetoksy-silan o wzorach $Si(OCH_3)_4$ i $Si(OC_2H_5OH)_4$, w skrócie: TMOS i TEOS [105].



Rysunek 16. Wzór oraz struktura przestrzenna cząsteczki tetraetoksy-silanu (TEOS)

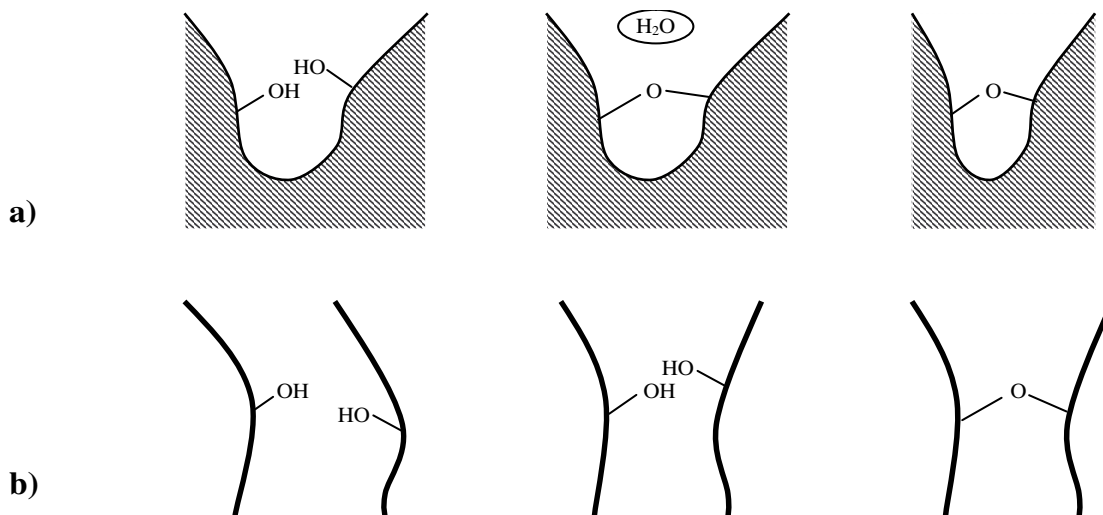
b) Ukształtowanie żelu

Siloksany wytwarzane poprzez hydrolizę i polikondensację alkoksylsyanów mogą tworzyć łańcuchy o różnej długości oraz stopniu rozgałęzienia. W zależności od pH środowiska oraz zawartości wody uformowane żele mogą posiadać odmienną strukturę. Przy niskim pH (w szczególności przy niższym niż 3) hydroliza prowadzi do wytworzenia wysoce rozgałęzionych struktur polimerowych. W przypadku takich struktur wielkość porów jest bardzo mała ($\leq 10\text{nm}$) a powierzchnia (dla cząstek niespieczonych) jest większa niż $600\text{ m}^2/\text{g}$. Wraz z pH wzrastającym do 7 gęstość układu maleje i struktura żelu jest bardziej chropowata. Przy $\text{pH} > 7$ wielkość cząsteczek wzrasta na skutek wzrostu rozpuszczalności krzemionki. Prowadzi to do depolimeryzacji wiązań siloksanowych i tworzenia się monomeru

SiO₂ wraz ze starzeniem się żelu. W tym przypadku wielkość cząstek wzrasta (>300 nm), zaś powierzchnia cząstek spada do 10-100 m²/g [106].

c) Dojrzewanie żelu

Począwszy od momentu żelowania (kiedy układ traci swą ruchliwość), rozpoczyna się proces starzenia żelu [107-109]. Żel ulega synerezie (wydzielenie się płynu z żelu) (**Rys.17**). Towarzyszy temu częściowe kurczenie matrycy żelu, praktycznie bez zmian w całkowitej objętości układu.



Rysunek 17. Przedstawienie zjawiska synerезy: **a)** kondensacja między grupami OH znajdującymi się blisko siebie, **b)** kondensacja między grupami OH początkowo odległymi od siebie [110]

d) Suszenie żelu

Suszenie, w tym przypadku: usunięcie płynu z matrycy żelu, zachodzi pod wpływem sił kapilarnych, które zapewniają transport fazy płynnej na powierzchnię monolitu i jej wyparowanie. Ruchowi płynu (gaz-ciecz) wewnątrz monolitu towarzyszy tworzenie porów, których liczba i powierzchnia znacząco rośnie. Monolit wykazuje tendencję do wzrostu energii powierzchniowej. W rezultacie pojawiają się pęknięcia na powierzchni. Teoria suszenia żelu została opisana w pozycjach [111-116]. Badania doświadczalne dotyczące suszenia matrycy żelu zostały ograniczone do dwóch metod:

- 1) suszenie nadkrytyczne [117-121]
- 2) suszenie w standardowych warunkach – suszenie konwencjonalne

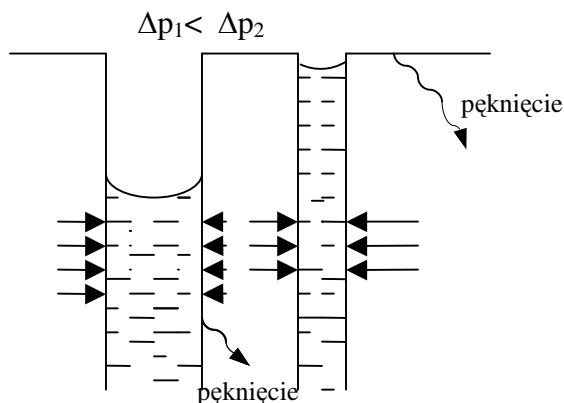
ad.1.) Suszenie superkrytyczne używane jest do przygotowywania wielkich struktur aerożelowych. Zostało ono po raz pierwszy zastosowane przez Kistler'a w 1932 roku. Metoda

polega na podwyższeniu temperatury żelu w autoklawie powyżej temperatury krytycznej (T_{kryt}), przy której gęstości fazy ciekłej oraz gazowej są jednakowe. Prowadzi to do zaniku granicy faz ciec-z-gaz i umożliwia suszenie próbek w stałej temperaturze, bez względu na siły kapilarne. Użycie ciekłego dwutlenku węgla umożliwia znaczącą redukcję temperatury procesu ($T_{kryt}=31^{\circ}\text{C}$), jednakże wadą jest niska mieszalność dwutlenku węgla z niektórymi rozpuszczalnikami. W wyniku suszenia nadkrytycznego otrzymujemy produkt nazwany aerozelem.

Tabela 3. Temperatura krytyczna (T_{kryt}) i ciśnienie krytyczne (p_{kryt}) niektórych rozpuszczalników [110]

Rozpuszczalnik	T_{kryt} [$^{\circ}\text{C}$]	p_{kryt} 10^6 [Pa]
Woda	374	22,1
Metanol	240	7,9
Etanol	243	6,3
Aceton	236	4,7
Izopropanol	264	5,2
Dwutlenek węgla	31	7,6



ad.2.) Podczas suszenia konwencjonalnego, w porach występuje ciśnienie kapilarne, które powoduje skurcz i zapadanie się struktury, na skutek czego objętość żelu znacznie maleje. Szybkość suszenia rozproszonego żelu, który zawiera zespoły cząstek o wystarczająco dużych średnicach ($>100\text{nm}$) oraz posiada otwartą sieć, jest znacznie większa niż szybkość suszenia żeli polimerowych. Użycie dodatków chemicznych kontrolujących suszenie prowadzi do zmniejszenia średniej wielkości porów (1-5nm), co osłabia efekt sił kapilarnych i prowadzi do bardziej jednolitego rozdziału wielkości cząsteczek. Podwyższa to stopień wzmocnienia żelu krzemionkowego i zmniejsza ilość pęknięć [122-123]. W wyniku suszenia konwencjonalnego uzyskujemy materiał zwany kserozelem.



Jak widać na **Rys.18** rozpuszczalnik opuszcza szybciej pory o większej średnicy. Różnica ciśnień będąca konsekwencją kondensacji kapilarnej, pomiędzy porami o małej i dużej średnicy, powoduje naprężenia w ścianach porów a w efekcie pęknięcie [124].

Rysunek 18. Suszenie konwencjonalne

Tabela 4. Charakterystyka dwóch postaci żelu [13]

	KSEROŻEL	AEROŻEL
Otrzymywanie	<ul style="list-style-type: none"> ciało stałe uformowane z żelu przez wysychanie i kurczenie się 	<ul style="list-style-type: none"> pierwotnie powstaje w wyniku stapiania bardzo czystej krzemionki w atmosferze nadkrytycznego dwutlenku węgla i „rozdmuchiwania” jej za pomocą par rozpuszczalników organicznych poprzez stopniowe zmniejszanie ciśnienia. Technologia ta została opracowana przez NASA we współpracy z firmą Aspen Systems, Inc. w wyniku chemicznej metody polegającej na reakcji skrajnie rozrzedzonych czterofunkcyjnych alkoksycyanów z parą wodną (np. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) w atmosferze gazu obojętnego
Właściwości	<ul style="list-style-type: none"> duża porowatość (25%) wraz z bardzo małymi porami (1÷10 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> rodzaj sztywnej piany o wyjątkowo małej gęstości w 90÷99,8% składa się z powietrza, resztę stanowi porowaty materiał tworzący jego strukturę obecnie najłżejsze substancje stałe gęstość jest rzędu 1,9÷150 mg/cm^3, a zatem niewiele większa od gęstości powietrza (1,2 mg/cm^3) materiał o najmniejszym dla ciał stałych współczynniku przewodności ciepła trwałe do temperatury topnienia krzemionki, czyli ok. 1200°C [125] 

e) Obróbka cieplna

Proces ten następuje po usunięciu cieczy z porów. Jest to konieczne w celu przemiany kserożelu lub aerożelu w katalitycznie użyteczną postać. Właściwości powstającego produktu zależą od następujących parametrów:

- temperatury
- szybkości ogrzewania
- czasu
- otoczenia gazowego (atmosfera obojętna, utleniająca, redukcyjna)

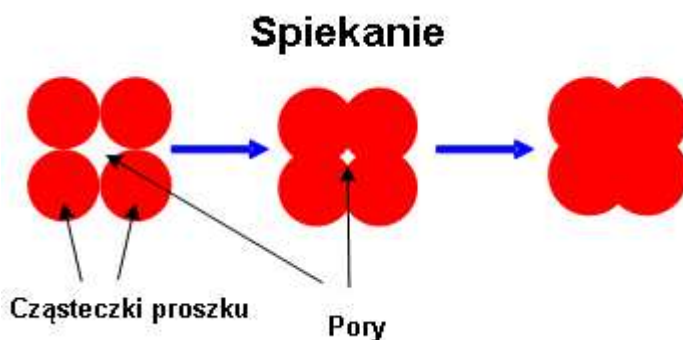
Ogrzewanie próbki w wysokich temperaturach prowadzi do spiekania a w konsekwencji do zmniejszenia powierzchni właściwej oraz objętości porów. Z punktu widzenia zjawisk fizykochemicznych zachodzących w trakcie spiekania najbardziej ogólna wydaje się definicja Balszina, która określa spiekanie jako „jakościowe i ilościowe zmiany styków między cząsteczkami wskutek zwiększonej ruchliwości atomów wywołanej podwyższeniem temperatury”. Spiekanie zazwyczaj odbywa się w fazie stałej. W pierwszym etapie ziarna proszku łączą się w wyniku adhezji wywołanej głównie formowaniem. Po nagraniu następuje na powierzchni ziaren dyfuzja atomów, która w miarę upływu czasu przebiega już w całej objętości proszku. W wyniku tych zjawisk następuje trwałe zespolenie ziaren oraz zmniejszenie porowatości preparatu [126].

Obróbka cieplna jest to standardowa procedura, której musi być poddana próbka, gdyż w ten sposób uzyskuje ona stabilność pod względem tekstury a także właściwości strukturalnych. Zadaniem obróbki temperaturowej jest również wytworzenie fazy aktywnej oraz stabilizacja właściwości mechanicznych. Zakłada się, że podczas spiekania zachodzą następujące procesy:

- parowanie i kondensacja
- dyfuzja powierzchniowa
- dyfuzja na granicach ziaren
- dyfuzja objętościowa
- płynięcie lepkościowe i plastyczne
- zdrowienie i rekrytalizacja

Zakres ich działania zależy od rodzaju i własności materiału oraz warunków spiekania.

Im mniejsze są rozmiary cząsteczek, tym większa ich powierzchnia właściwa oraz energia powierzchniowa i stąd niższa temperatura spiekania. Żele polimerowe o powierzchni właściwej ok. $600 \text{ m}^2/\text{g}$ i wyższej są spiekane w temperaturze poniżej 1100°C . Żele krzemianów o powierzchni właściwej ok. $100 \text{ m}^2/\text{g}$ są całkowicie spiekane w temperaturze nie niższej niż 1400°C . Dodatkowym powodem tak wielkiej różnicy pomiędzy temperaturami spiekania jest obecność dużej liczby powierzchniowych grup hydroksylowych. Im większa powierzchnia, tym większa liczba tych grup. Ich kondensacja podczas ogrzewania również sprzyja spiekaniu [126].



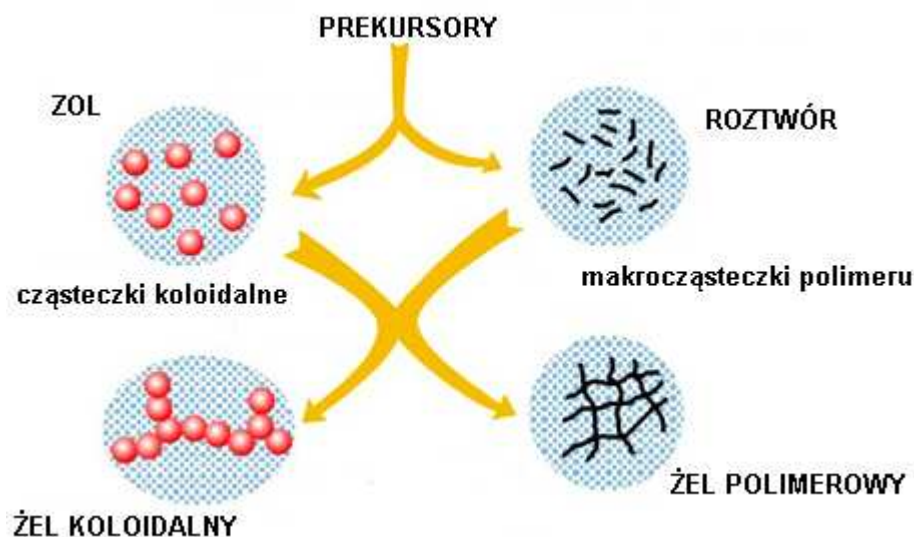
Rysunek 19. Sintering (spiekanie)

4.2. Procesy towarzyszące tworzeniu żelu krzemionkowego

Ważne jest, by odróżnić żele polimerowe od żeli wytworzonych z cząsteczek zolu (**Rys.20**). Różnica wynika z klasycznej definicji zolu (żelu) koloidalnego. Układy zawierające cząsteczki koloidalne (wielkości 1-1000 nm), powstałe poprzez agregację i kondensację są połączone w trójwymiarową sieć, otoczoną przez fazę ciekłą. Żele polimerowe są zaś uważane za zawiesinę bardzo rozgałęzionych makrocząsteczek, w której nie można rozróżnić poszczególnych cząsteczek. Tak więc zachowanie żeli polimerowych może być traktowane jak zachowanie wielofunkcyjnych cząstek organicznych.

Zol - zawiesina cząstek ciała stałego o rozmiarach od 1 nm do $1 \mu\text{m}$ w cieczy

Żel - szczególny rodzaj układu koloidalnego (tj. układu dwóch substancji, w którym jedna z substancji jest rozproszona w drugiej), będący efektem koagulacji (czyli procesu polegającego na łączeniu się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe agregaty tworzące fazę ciągłą o nieregularnej strukturze) zolu [127].



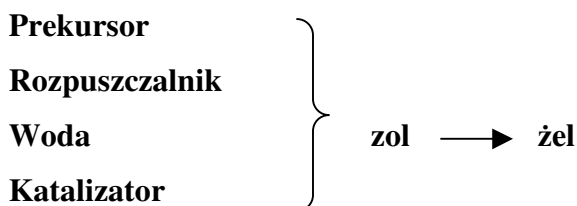
Rysunek 20. Porównanie żeli polimerowych z żelami koloidalnymi

Zarówno polimer, jak i cząsteczkowa krzemionka posiada bardzo dużą energię powierzchniową. Rezultatem jest zauważalny spadek temperatury spiekania, mianowicie o 500-550⁰C dla cząsteczek o średnicy porów – 10nm. Wraz ze wzrostem wielkości porów do 50 nm temperatura niezbędna do całkowitego spieczenia materiału wynosi 1400⁰C.

Dla obu typów struktur żelowych istnieją różne sposoby ich wytwarzania: (1) żele wytwarzane przez destabilizację i agregację zoli oraz (2) żele otrzymywane poprzez hydrolizę alkoholów krzemu i polikondensację utworzonych składników.

4.2.1. Standardowa metoda zol-żel otrzymywania żelu krzemionkowego

Za standardową metodę zol-żel uważa się proces, w którym w układzie początkowym obecna jest woda, jak pokazano to na schemacie poniżej:

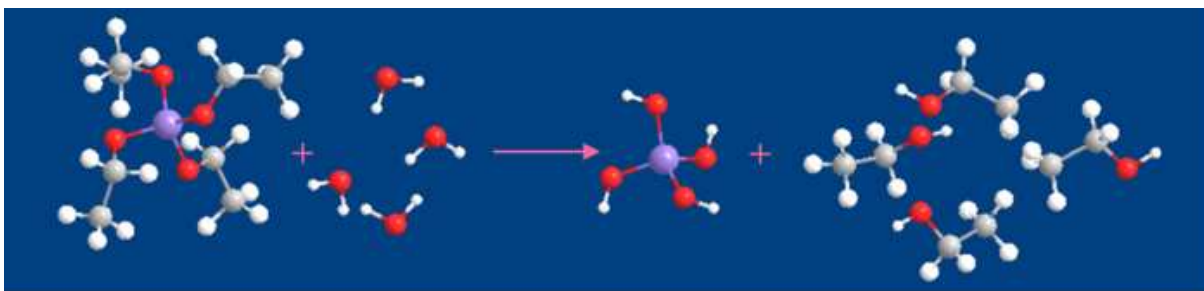
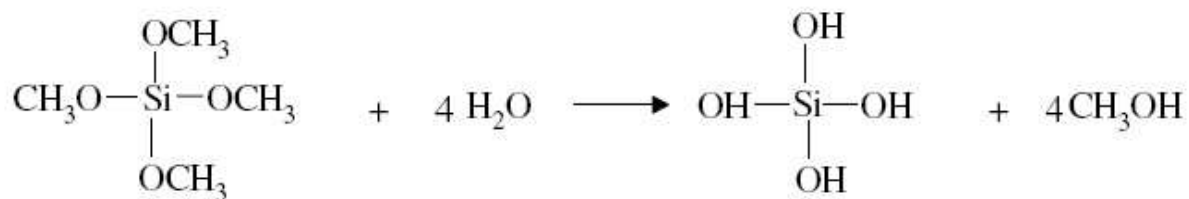


Reakcje procesu zol-żel

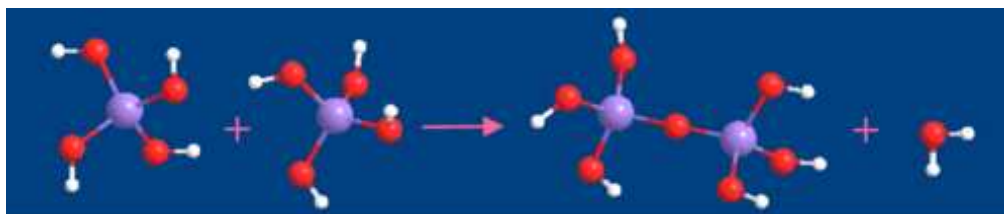
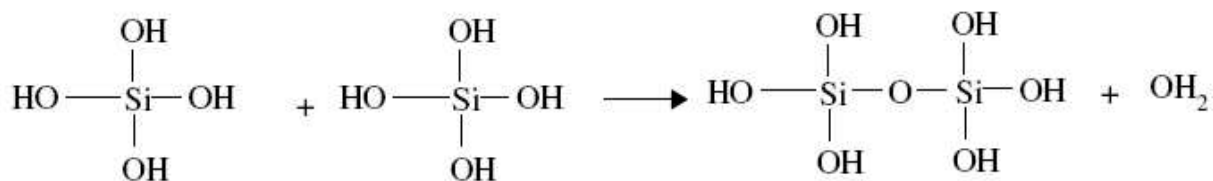
Proces zol-żel z zastosowaniem metalicznych alkoksylanów krzemu może być opisany dwoma typami reakcji przedstawionymi na rysunku poniżej (**Rys. 21**). Ukazano tu oczywiście uogólnienie procesu, gdyż zarówno wzory cząsteczkowe przypisane związkom pośrednim, jak i produktom końcowym nie odzwierciedlają dokładnie ich struktury. Nie wzięto również pod uwagę jednoczesnego przebiegu obu reakcji. Jednakże takie przedstawienie reakcji

dobrze ujmuje kluczową ideę, według której trójwymiarowa sieć żelu powstaje w konsekwencji kondensacji częściowo zhydrolizowanych indywiduów.

Hydroliza



Kondensacja

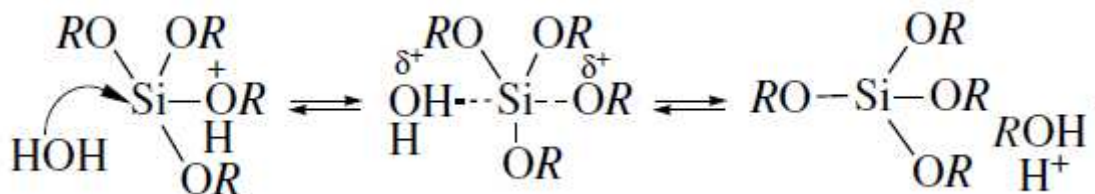


Rysunek 21. Główne reakcje zachodzące podczas syntezy zol-żel [128]

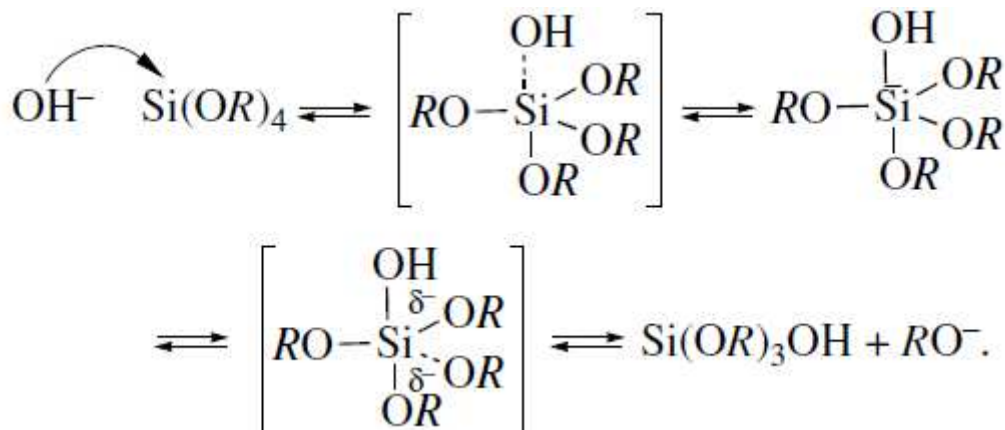
Hydroliza alkoksylsyanów prowadzi do wytworzenia silanów. Natomiast w wyniku ich kondensacji z samymi sobą lub z alkoksylsyanami otrzymujemy siloksany. Procesom tym towarzyszą reakcje odwrotne a dokładnie: alkoholiza silanoli oraz zrywanie wiązań w siloksanach przez alkohol i wodę [129].

Hydroliza alkoksylanów

Poprzez użycie wody zawierającej izotop ^{18}O stwierdzono, że hydroliza alkoksylanów zachodzi wyłącznie poprzez rozpad wiązań Si-OR [130]. Szybkość hydrolizy jest minimalna przy pH=7 i rośnie wraz ze wzrostem zawartości jonów H^+ . Uważa się, że hydroliza alkoksylanów jest procesem dwucząsteczkowej substytucji nukleofilowej ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$). W katalizie kwasowej cząsteczka wody atakuje atom krzemu:



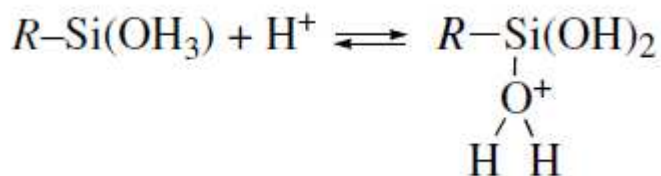
Natomiast w katalizie zasadowej atom krzemu atakowany jest przez anion hydroksylowy:



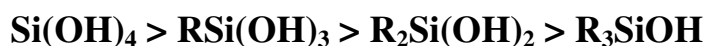
Badania reakcji hydrolizy różnymi metodami dowiodły, że kwasowość środowiska jest głównym czynnikiem wpływającym na szybkość hydrolizy [131,132].

Kondensacja

Kondensację katalizowaną kwasami zaczyna protonowanie cząsteczki silanolu:

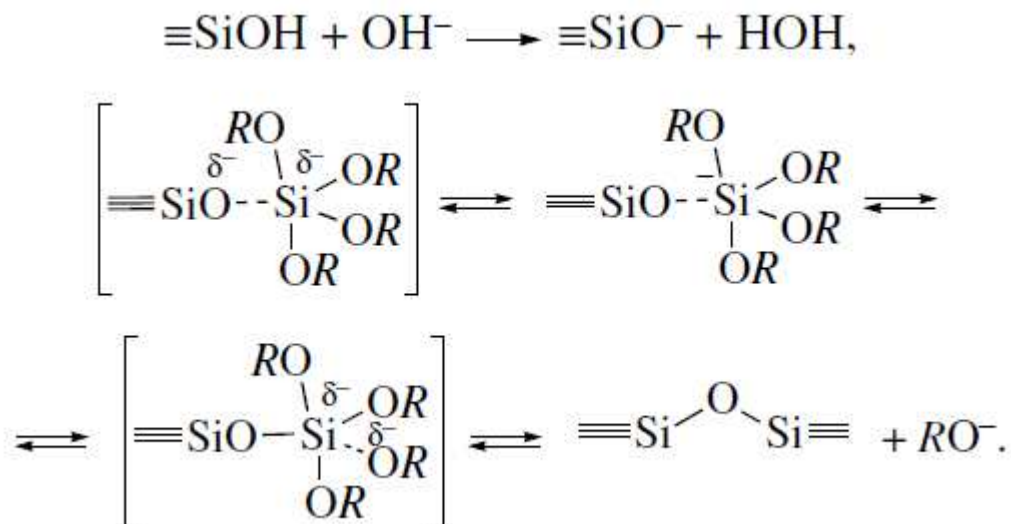


Elektrofilowość cząsteczki silanolu z przyłączonym protonem jest większa i w związku z tym taka cząsteczka jest bardziej podatna na atak nukleofilowy przez inną cząsteczkę silanolu. Im większa jest zasadowość cząsteczki silanolu, tym łatwiej ulega ona protonowaniu. Zasadowość cząsteczek silanoli spada wg wzorca:



Reakcja kondensacji występuje przede wszystkim między cząsteczkami obojętymi oraz grupami silanolowymi monomerów lub grupami OH⁻ znajdującymi się na końcu łańcucha siloksanu. Inaczej niż w procesie hydrolizy wzrost stężenia H⁺ nie prowadzi do wzrostu szybkości kondensacji [133].

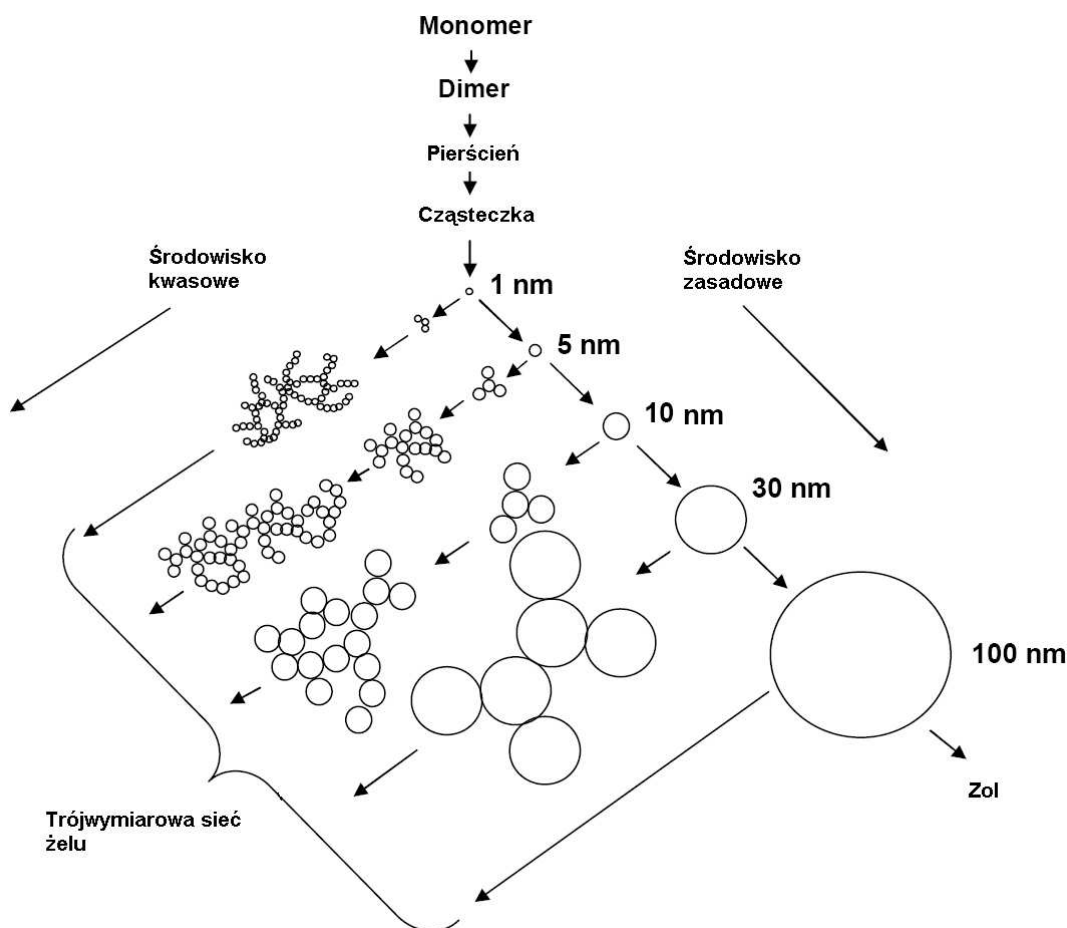
Tak jak w środowisku kwasowym, hydroliza w środowisku zasadowym opiera się na mechanizmie S_N2-Si [134]:



W tym przypadku zastąpienie grupy OH⁻ bądź OR⁻ przez grupy -OSi powoduje spadek gęstości elektronowej atomu krzemu i w związku z tym wzrasta kwasowość protonów pozostałych grup silanolowych. Zatem reakcja kondensacji przebiega przede wszystkim między “gęsto skupionymi” cząsteczkami o dużych rozmiarach oraz małymi, słabo rozgałęzionymi cząsteczkami. Reakcja osiąga maksimum szybkości przy pH zbliżonym do obojętnego, kiedy to koncentracja silanoli w formie protonowej i aprotonowej jest wystarczająco duża [135].

Hydroliza alkoksylanów i polikondensacja wytworzonych związków była opisywana w wielu pracach [136,137]. Przedstawiono dużo czynników wpływających na proces kondensacji, takich jak: rodzaj prekursorów [138,139], temperatura [140,141], kataliza [142,143], zawartość wody [144] itd. Jednakże kwasowość środowiska jest głównym czynnikiem, odpowiedzialnym za mechanizm procesu [131,132].

W warunkach kwasowych proces hydrolizy jest szybszy niż proces kondensacji i tworzy się słabo rozgałęziona sieć polisiloksanowa. W warunkach zasadowych proces kondensacji jest relatywnie szybszy od procesu hydrolizy, co prowadzi do większej ilości połączeń siloksanowych [145].



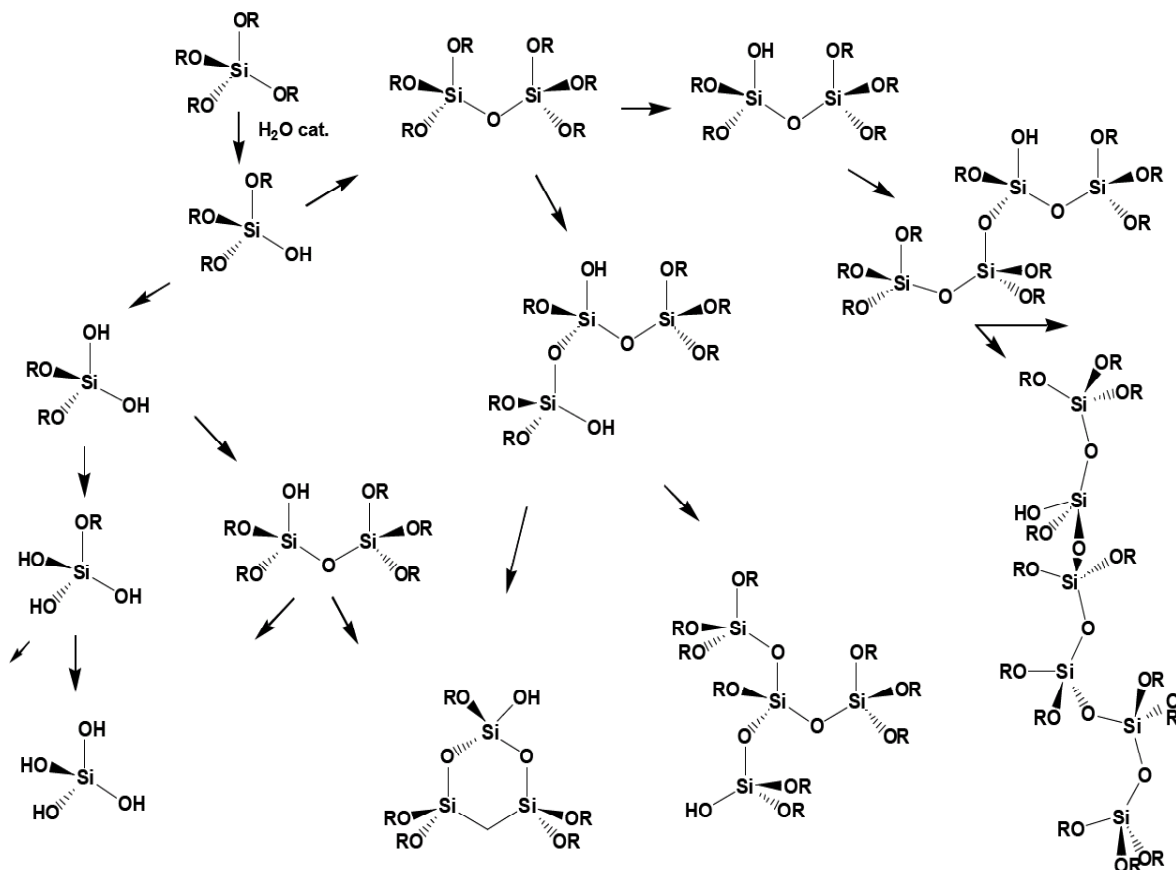
Rysunek 22. Żelowanie: strukturalny rozwój żeli krzemionkowych w środowisku kwasowym i zasadowym [104].

Pomimo widocznej prostoty reakcji hydrolizy i kondensacji są problemy z opisaniem ich prawidłowości. Związane jest to z ogromną liczbą czynników mających wpływ na proces: struktura początkowych alkoksylanów, rodzaj i ilość katalizatora oraz rozpuszczalnika, warunki, w których prowadzona jest synteza zol-żel, zawartość wody i alkoholu itd. Warto odnotować, że nawet przy zastosowaniu nadmiaru wody, w odniesieniu do całkowitego zhydrolizowania tetraalkoksylanu (w standardowych warunkach żelowania) wysuszony żel krzemionkowy zawiera znaczną ilość grup alkoholowych [146,147].

W przypadku prostych układów jednoskładnikowych, zmiana warunków procesu hydrolizy nie ma tak istotnego wpływu na homogeniczność tworzącego się produktu, jak to ma miejsce w układach dwu czy wieloskładnikowych. Innymi słowy, dobranie parametrów procesu zol-żel zapewniających jednoczesne żelowanie w wieloskładnikowym układzie jest niełatwe. Nawet zmiana stężenia jednego ze składników może wywierać istotny wpływ na zachowanie się pozostałych. W związku z tym opracowanie syntezy układów

wieloskładnikowych o wysokim stopniu homogeniczności jest ciągle zadaniem bardzo trudnym do wykonania.

Należy także podkreślić, że czasowe rozgraniczenie procesów hydrolizy i kondensacji jest praktycznie niemożliwe. Obie te reakcje chemiczne przebiegają równocześnie, tworząc skomplikowany układ stanów równowagi.



Rysunek 23. Możliwe produkty pośrednie generowane podczas procesu zol-żel [201]

Rozpuszczalnik

Zastosowanie rozpuszczalnika jest jednym z niezbędnych warunków do przeprowadzenia procesu zol-żel. Jest to podyktowane niską rozpuszczalnością stosowanych alkoksycjanów w wodzie. Oprócz zwykłych rozpuszczalników, służących do homogenizacji układu (np. alkoholi) używa się specjalnych dodatków suszących, wspierających suszenie matrycy [147-149]. W zależności od polarności, momentu dipolowego oraz obecności mobilnych protonów, rozpuszczalnik można sklasyfikować jako: polarny, niepolarny, protonowy lub apotonowy. Polarność określa zdolność solwatującą rozpuszczalnika. Bardziej polarne rozpuszczalniki (woda, formamid, alkohole) używane są do solwatowania polarnych, czterofunkcyjnych pochodnych krzemu. Rozpuszczalniki o niższej polarności np. dioksan używane są w przypadku alkoksycjanów podstawionych rodnikami alkilowymi lub przy układach niecałkowicie zhydrolizowanych. Przenikalność elektryczna może służyć jako

wskaźnik polarności rozpuszczalnika [151]. Rozpuszczalniki protonowe i aprotonowe zachowują się odmiennie podczas procesu zol-żel. Rozpuszczalniki protonowe mogą tworzyć wiązania wodorowe i podwyższać elektrofilowość jonów wodorowych (w przypadku procesu zol-żel katalizowanego kwasem). Rozpuszczalniki aprotonowe nie mogą formować wiązań wodorowych z grupami OH⁻ i dlatego nukleofilowość anionów wodorotlenowych w środowisku aprotonowym jest znacząco wyższa. W konsekwencji rozpuszczalnik aprotonowy spowalnia katalizowane przez jony H⁺ procesy hydrolizy i polikondensacji. Rozpuszczalniki protonowe charakteryzuje przeciwna właściwość [152].

Wpływ ilości rozpuszczalników polarnych, niepolarnych, protonowych i aprotonowych na syntezę monolitycznego kserożelu SiO₂ został przedstawiony szczegółowo w pozycji [153].

Tabela 5. Gęstość fazy krzemionki po suszeniu w temperaturze 210⁰C i czas żelowania w temperaturze pokojowej, w różnych rozpuszczalnikach, w pH= 6 [110]

Rozpuszczalnik	Gęstość [g/cm ³]	Czas żelowania [h]	Typ
metanol	1,3	8	Polarny, protyczny
formamid	0,8	6	Polarny, protyczny
dimetyloformamid	1,5	28	Polarny, aprotyczny
acetonitryl	1,7	23	Polarny, aprotyczny
dioksan	1,6	41	Niepolarny, aprotyczny

Tabela 6. Czas żelowania dla TEOS-u przy użyciu różnych rozpuszczalników [110]

Katalizator	Początkowe pH roztworu	Czas żelowania [h]
HF	1.90	12
HCl	0.05	92
HNO ₃	0.05	100
H ₂ SO ₄	0.05	106
CH ₃ COOH	3.70	72
NH ₃	9.95	107
brak	5.00	1000

Woda

Całkowita hydroliza i polikondensacja tetraalkoksylianów wymaga dwóch moli wody: cztery mole użyte są do hydrolizy wiązań Si-OR, zaś następującej po niej kondensacji wytworzonych wiązań Si-OH towarzyszy wydzielenie dwóch moli wody. W różnych pracach stosunek molowy x wody do tetraalkoksylianów był w zakresie od 1 do ponad 50. Przy $x = 0,5 - 1$ synteza zol-żel prowadzi do utworzenia liniowych polimerów siloksanowych [154]. Przy $x = 1 - 2$ tworzony był lepki żel [155].

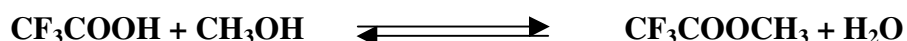
Hydroliza katalizowana kwasowo jest reakcją pierwszego rzędu, zaś zasadowo – zerowego rzędu [131]. Niezaprzeczalnie wzrost stosunku molowego x pomaga w procesie hydrolizy, pomimo tego, że szybkość reakcji prawdopodobnie obniży się [156]. Z drugiej strony, woda jest ubocznym produktem kondensacji i dlatego jej nadmiar powinien sprzyjać reakcji odwrotnej (w tym przypadku – hydrolizie wiązań siloksanowych).

Hydroliza katalizowana kwasowo przy małych stosunkach x prowadzi do wytworzenia słabo rozgałęzionych zoli polimerowych, podczas gdy w rezultacie hydrolizy katalizowanej zasadowo przy wysokich stosunkach x otrzymujemy wysoce skondensowane zespoły rozproszonych cząstek. W obu przypadkach należy pamiętać, że nawet przy $x \gg 2$ reakcje hydrolizy i kondensacji nie prowadzą do pożądanego rezultatu (węgiel pozostaje w matrycy żelu).

Katalizator

Katalizator wspomaga proces hydrolizy. Kataliza kwasowa i zasadowa [142,143] zostały omówione w niniejszej pracy wcześniej. Możliwe jest użycie innych katalizatorów oprócz kwasów mineralnych i amoniaku. Specyficzny efekt anionów fluorkowych na hydrolizę i polikondensację został przeanalizowany w pozycjach [157,158].

Kwas trójfluorooctowy jest nowym interesującym katalizatorem przy tworzeniu monolitycznych żeli krzemionkowych metodą zol-żel. Użycie tego kwasu zamiast mocnego kwasu nieorganicznego pozwala na optymalizację hydrolizy tetrametoksylianu i polikondensację utworzonych związków. Optymalizacja jest możliwa na skutek zmian w kwasowości środowiska: od mocno kwasowego ($\text{pH} \sim 1$) do praktycznie obojętnego na skutek usunięcia kwasu trójfluorooctowego z układu w formie lotnego octanu [153].

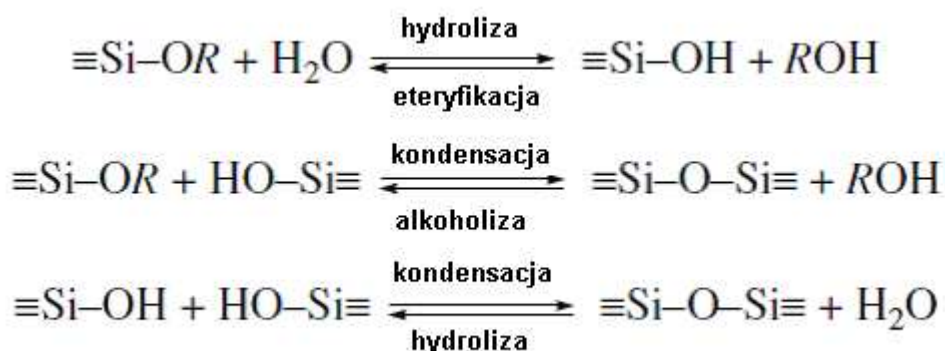


Prawie całkowite usunięcie kwasu z matrycy żelu (zawartość fluoru w kserożelu $< 0,1\%$) chroni przed tworzeniem się wysoce lotnych zanieczyszczeń organicznych.

Znaczącą korzyścią jest także zastosowanie organicznych amin jako katalizatora w syntezie monodispersyjnych nanocząsteczek SiO₂ [159] i monolitycznych kserożeli [160].

Problem suszenia jednorodnych żeli krzemionkowych

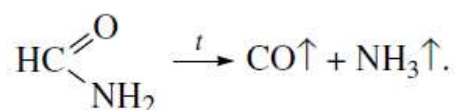
Synteza jednorodnych żeli krzemionkowych pociąga za sobą kilka trudnień. Najbardziej poważnym problemem jest występowanie reakcji odwrotnych do reakcji przedstawionych na rysunku poniżej, których wynikiem jest rozpad matrycy żelu, na skutek reakcji alkoholizy i hydrolizy wiązań Si-O-Si oraz eteryfikacji wiązań Si-OH [104].



Sposób rozwiązania powyższego problemu, który został przeanalizowany w szczególności przez Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, pociąga za sobą optymalizację hydrolizy tetrahydroksysilanów i polikondensacji produktów przez zmianę kwasowości roztworu podczas procesu zol-żel z jednoczesnym usunięciem alkoholu w formie wysoko lotnych związków [161,162]. Powszechnie używanym sposobem wpływającym na szybkość hydrolizy i kondensacji jest wykorzystanie kontrolujących suszenie związków chemicznych (DCCA-Drying Control Chemical Additives) [163-165]. Uważa się, że dodanie tych związków do układu zol-żel zapewnia obecność porów o możliwie równomiernych rozmiarach. Wpływa więc na rozkład wielkości porów oraz ciśnienie par cieczy znajdującej się w porach. Prowadzi to do bardziej jednolitego wzrostu trójwymiarowej sieci matrycy żelu i wzrostu stopnia jej wzmocnienia [166,167]. Dodatek DCCA zmniejsza szybkość odparowywania podczas początkowych etapów suszenia, dzięki czemu zmniejsza naprężenia.

Analiza możliwości użycia dobrze znanych środków DCCA, przygotowana przez Grebenschikov Institute, odkryła prosty mechanizm ich działania i uczyniła możliwym uzupełnienie ich listy związkami takimi jak dietyloformamid czy dimetyloacetamid [104]. Procedura syntezy próbek obejmuje przygotowanie standardowego układu zol-żel z koniecznym wprowadzeniem dużej ilości środków DCCA, (identyczna procedura jest podana w pracach [162,145]).

Po pierwsze ustalono, że ilość chemicznych dodatków kontrolujących proces suszenia powinna być wystarczająco duża (od 1 do 3 moli na 1 mol tetraalkoksyilanu), po drugie, żaden polarny związek, który jest trwały w warunkach syntezy zol-żel (np. dimetylosulfotlenek), nie może być użyty, jako środek DCCA. W ten sposób mechanizm działania środków DCCA pociąga za sobą proste wypieranie wody z powierzchni matrycy żelu SiO₂. Jest to bardzo ważne, ponieważ w tym procesie eliminuje się wodę adsorbowaną na powierzchni żelu przez dużą liczbę wiązań ≡Si-OH, na skutek formowania wiązań wodorowych układu SiO-H---OH₂, które prowadzą do zniszczenia jednorodności żelu. Z tej przyczyny skuteczność środków DCCA jest określana przez ich zdolność do zastąpienia adsorbowanej wody z powierzchni żelu krzemionkowego. Dlatego najbardziej skutecznym środkiem DCCA jest formamid. Związek ten jest znacznie bardziej polarny niż woda (stała dielektryczna ε wynosi 109 dla formamidu i 78 dla wody [168]) i zastępuje ją na powierzchni żelu krzemionkowego, na skutek bardziej wydajnego formowania wiązań wodorowych z grupami silanolowymi ≡Si-OH matrycy żelu [169]. Podczas następującego po tym podgrzewania, woda (nie powiązana z matrycą żelu poprzez wiązania wodorowe) jest prawie całkowicie usunięta z monolitu, a amid kwasu mrówkowego natychmiast rozpada się na prawie niepolarne związki, które są słabo adsorbowane na matrycy żelu:



Poprzez użycie formamidu zostały zsyntetyzowane próbki jednorodnego żelu SiO₂ o średnicy 30-50 cm [170].

Niestety zastosowanie środków DCCA jest ograniczone przez dwa czynniki. Pierwszy z czynników związany jest z porowatością i gęstością zsyntezowanych próbek. Zasadą jest, że gęstość preparatów nie może przekraczać 1g/cm³. Zwiększenie gęstości prowadzi do drastycznego pogorszenia się właściwości mechanicznych żeli w ten sposób produkowanych. Drugi czynnik ograniczający i fatalny dla perspektyw użycia środków DCCA w syntezie zol-żel to temperatura ich rozkładu. Rozkład temperaturowy formamidu ma miejsce w zakresie temperatur 200-550⁰C, natomiast próbki o wymaganych właściwościach (szczególnie jeśli chodzi o przezroczystość) mogą być otrzymane tylko w temperaturach powyżej 550⁰C. Jest zrozumiałe, że działania w tak wysokich temperaturach wykluczają możliwość udziału wszelkich związków organicznych w matrycy żelu. Z tego powodu chemiczne dodatki kontrolujące proces suszenia mogą być tylko użyte do syntezy nieorganicznej matrycy SiO₂ z domieszką trwałych nieorganicznych związków.

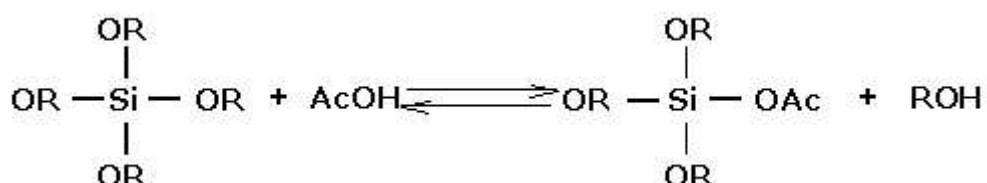
4.2.2. Przygotowanie żelu krzemionkowego w warunkach bezwodnych

Istnieje kilka metod wykonywania procesu zol-żel bez dodawania wody do początkowego układu, co otwiera nowe możliwości dla chemii procesów zol-żel.

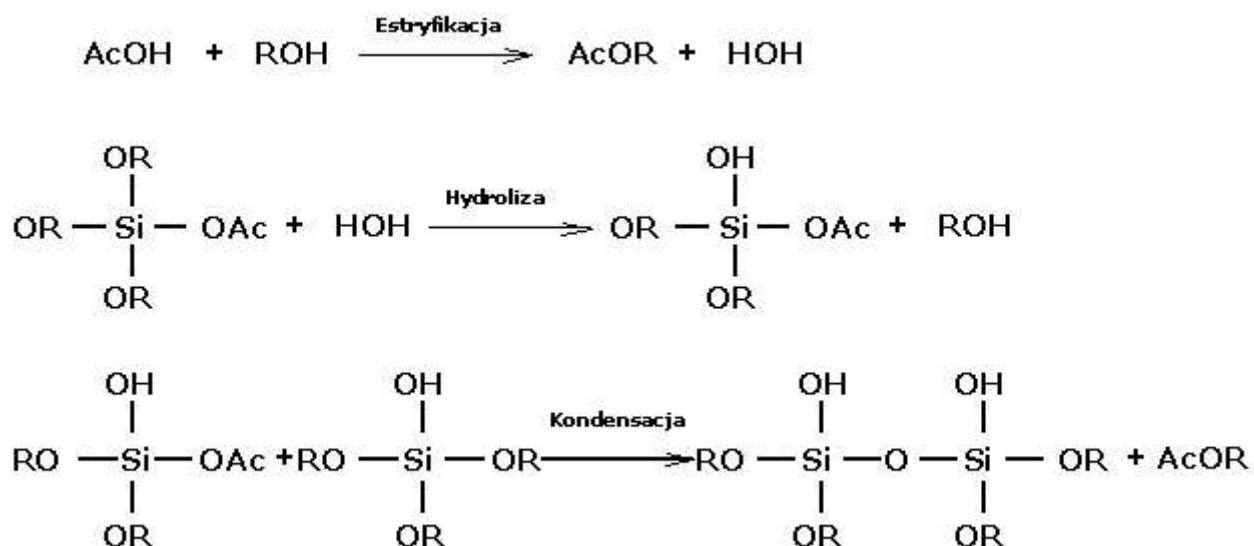
- 1) Wprowadzenie do układu początkowego mieszaniny alkoholanu i kwasu karboksylowego, co było koncepcją niniejszej pracy doktorskiej.

Metoda ta umożliwia syntezę żelu SiO₂ w układzie dwuskładnikowym (TEOS – CH₃COOH). W tym przypadku kwas octowy służy nie tylko jako rozpuszczalnik i regulator pH, ale także jest reagentem procesu zol-żel.

Pierwszym etapem procesu jest reakcja prekursora krzemowego z kwasem octowym [172].



Utworzony alkohol może zarówno wejść do dalszej reakcji z powstałym estrem lub estryfikować kwas octowy a uwalniana w tym procesie woda, będzie prowadzi do utworzenia silanoli na drodze hydrolizy. W wyniku kondensacji silanoli z samymi sobą otrzymujemy trójwymiarową sieć żelu.

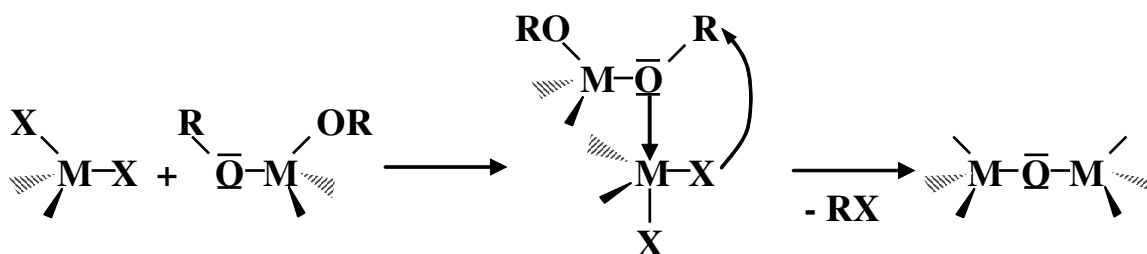


Występowanie tych reakcji chemicznych było potwierdzone poprzez dodanie do układu zol-żel w etapie początkowym: metanolu w jednym przypadku i bezwodnika octowego w drugim, jak zostało to opisane w pracach [173,174].

Dodanie metanolu znacznie skraca czas żelowania podczas, gdy bezwodnik octowy, który reaguje z metanolem w sposób ilościowy wstrzymuje proces zol-żel.

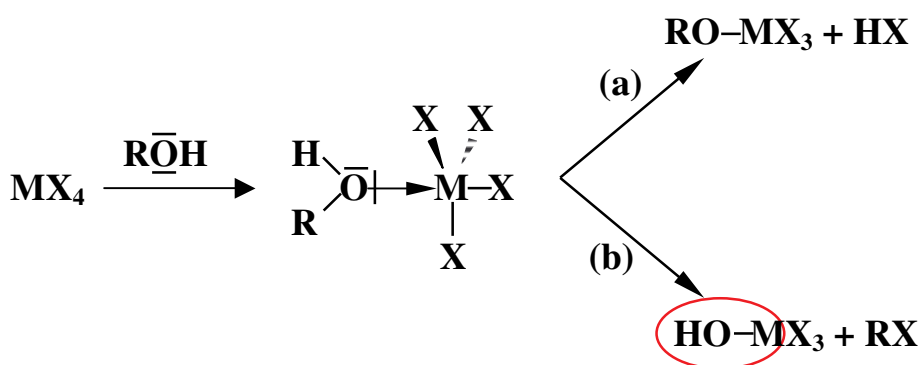
Synteza żeli metodą zol-żel w środowisku bezwodnym daje znacznie prostszy układ i niweluje ograniczenia związane z faktem, iż większość prekursorów używanych w metodzie zol-żel jest nierozpuszczalna w wodzie (np. TEOS). Zaletą jest także możliwość kinetycznej regulacji procesu hydrolizy poprzez reakcję estryfikacji.

2) Użycie chlorosilanów i alkoholanów do kopolikondensacji heterofunkcyjnej [175,176] przy jednoczesnym tworzeniu zawierających chlorowce węglowodorów [177].



Po raz pierwszy w wyniku takiej reakcji otrzymano żel krzemionkowy już w 1992 roku.

3) Reakcja alkoholu z halogenkiem metalu. Możliwe jest utworzenie alkoholanu krzemu w wyniku eliminacji HX (a), bądź powstanie grupy hydroksylowej i eliminacja halogenku alkilu RX (b) [178].

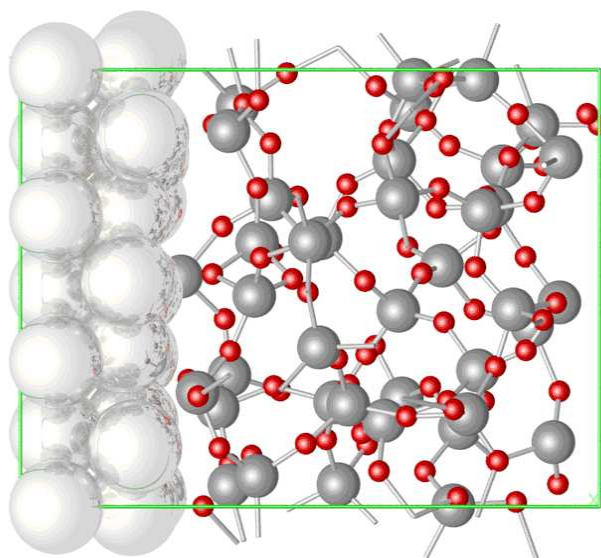


5. Katalizatory metaliczne na nośniku

Z powodu wysokiej ceny metali aktywnych katalitycznie, zwłaszcza metali szlachetnych takich jak platyna czy pallad, w praktyce stosuje się metale osadzone na nośniku. W pierwotnym zamyśle rola nośnika miała ograniczać się do zwiększenia powierzchni właściwej fazy metalicznej i utrzymania jej dużej dyspersji [182].

Dyspersję metalu definiuje się jako ułamek jaki stanowią atomy metalu znajdujące się na powierzchni wśród wszystkich atomów metalu obecnych w próbce [179].

Rozmiary cząstek metalicznych na nośniku wahają się w szerokim zakresie od 0,1 do kilkudziesięciu nm w zależności od metody preparatyki. Mamy więc do czynienia z klastrami metalicznym i mikrokrystalitami o większej liczbie atomów. Możliwe jest też występowanie na powierzchni nośnika pojedynczych atomów metalu, wówczas stopień dyspersji metalu wynosi 1 [202].



Rysunek. 24. Klaster platyny na nośniku SiO₂ [180]

Rozkład fazy metalicznej na nośniku może przebiegać na dwa sposoby w zależności od stosunku energii wiązania metal-metal i metal-nośnik. W pierwszym z nich, gdy energia wiązań M-nośnik jest większa od energii wiązania M-M, metal zwilża powierzchnię nośnika tworząc dwuwymiarowe wysepki o grubości jednego atomu np. dla Rh osadzonego na Al₂O₃ (wysepki o średnicy 1,5 nm, zawierające 8 atomów) [181]. Gdy siły kohezji metalu są większe od sił adhezji metal-nośnik wówczas metal tworzy cząstki trójwymiarowe, których występowanie w większości badanych katalizatorów zostało potwierdzone doświadczalnie.

Dla wielu reakcji stwierdzono zależność aktywności i selektywności od stopnia dyspersji metalu na nośniku oraz od rodzaju nośnika. Może to wynikać z:

- a) efektów strukturalnych występujących w przypadku mikrokryształów, dzięki którym na powierzchni zdyspergowanego metalu eksponowane są atomy o małej liczbie koordynacyjnej i o różnym otoczeniu geometrycznym
- b) efektów elektronowych; małe cząsteczki metalu nie mają rozwiniętego pasma walencyjnego, ale układ dyskretnych poziomów elektronowych
- c) oddziaływań metal-nośnik, które mogą wpływać na strukturę i na właściwości elektronowe małych cząstek [182].

Oddziaływania metal - nośnik

Rola nośnika nie ogranicza się tylko do zwiększenia stopnia dyspersji fazy metalicznej i jego stabilizowania podczas reakcji. Zmiany aktywności i selektywności katalizatora, różne wielkości chemisorpcji substratów, np. wodoru czy tlenku węgla, obserwowane dla tych samych metali rozproszonych na nośnikach o różnym charakterze chemicznym bądź też na tym samym nośniku modyfikowanym poprzez domieszkowanie lub różne warunki obróbki termicznej, sugerują występowanie istotnych zmian struktury i stanu elektronowego fazy metalicznej w kontakcie z nośnikiem [183].

Oddziaływania między fazą metaliczną a nośnikiem, które prowadzą do powstania nowego typu centrów, mogą polegać na:

- a) powstawaniu stopów lub związków międzymetalicznych pomiędzy składnikami nośnika i fazy metalicznej np. związków $TiPt_3$.
- b) przeniesieniu ładunku elektrycznego między cząstką metalu a nośnikiem w celu wyrównania poziomu Fermiego obu kontaktujących się faz. Zmienia się wówczas stan elektronowy metalu.
- c) ekspozycji różnych, w zależności od nośnika, płaszczyzn krystalograficznych cząstek metalu.

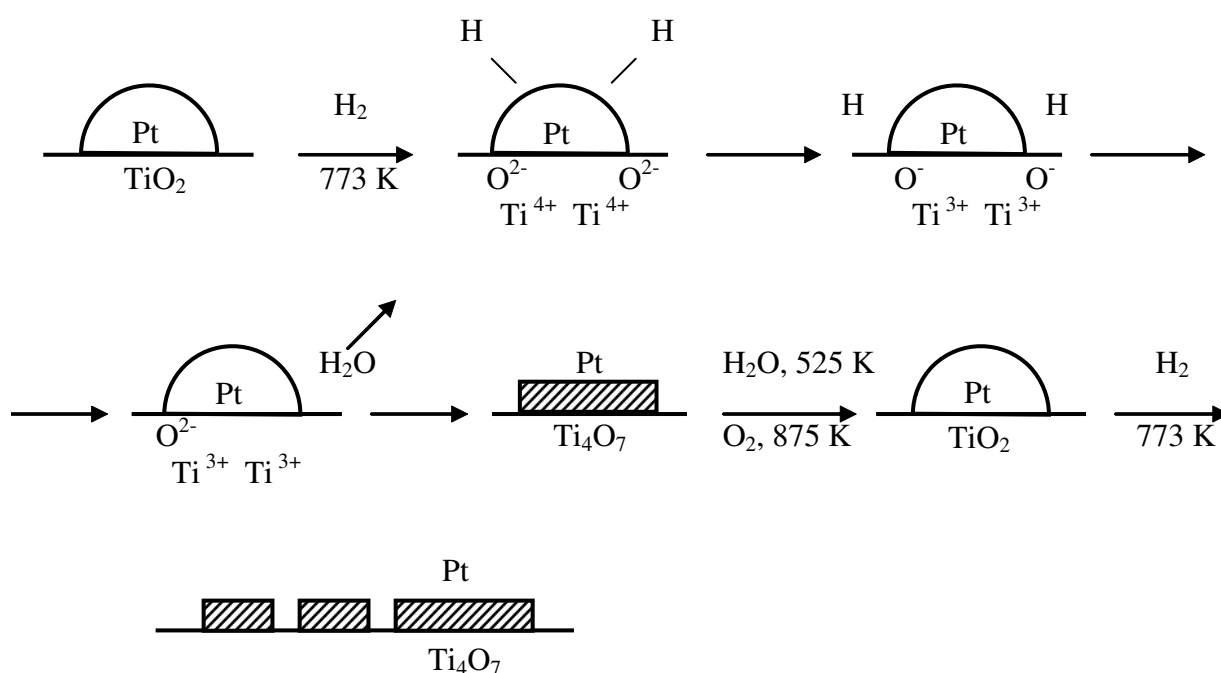
Efekty te nie są związane z dyspersją fazy metalicznej. Do oceny oddziaływań metal – nośnik przyjmuje się zatem własności cząstek metalicznych bez nośnika, o tym samym stopniu rozdrobnienia, przygotowanych takimi metodami jak np. dyspersja koloidalna czy też osadzanie z par metali na podłożu [182].

Oddziaływania metal – nośnik oznaczane skrótem MSI (metal support interactions) dzieli się według wielkości efektu na :

- a) słabe (*ang. weak*, W) WMSI
- b) średnie (*ang. medium*, M) MMSI

c) silne (*ang. strong, S*) SMSI

Przypisanie poszczególnego układu metal – nośnik do jednej z powyższych kategorii jest trudne ale można dokonać uogólnienia [184]. Tak więc, metale naniesione na trudno redukowalne tlenki (np. SiO_2 , Al_2O_3) lub węgiel aktywny wykazują jedynie WMSI, małe cząstki metalu rozproszone w zeolitach charakteryzuje występowanie efektów MMSI, a osadzenie metali na tlenkach łatwo redukujących się (np. SnO_2) prowadzi do silnych oddziaływań typu SMSI. Silne oddziaływania metal – nośnik występują szczególnie wyraźnie w przypadku katalizatorów osadzonych na TiO_2 , redukowanych wodorem w temperaturach wyższych od 800 K. Są one związane z pojawieniem się jonów Ti^{3+} oraz fazy tlenku tytanu Ti_4O_7 , czemu towarzyszy często zmiana morfologii cząstek metalu i przeniesienie ładunku od jonów Ti^{3+} do atomów metalu [185]. **(Rys.25)**

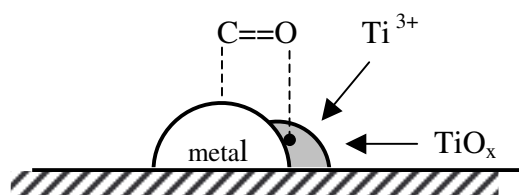


Rysunek 25. Tworzenie się struktur w układzie Pt/TiO₂ [186]

Obszerny schemat powstawania płaskich cząstek jest przedstawiony powyżej **(Rys.25)**. W wyniku redukcji w wysokich temperaturach atomy wodoru migrują z powierzchni metalu na powierzchnię nośnika, redukując jony Ti^{4+} do Ti^{3+} . W tym samym czasie tworzą się wakancje tlenowe w warstwie powierzchniowej w wyniku usunięcia H_2O z sieci tlenowej. Powstałe wakancje tlenowe mogą być wyrównane przez powstanie wiązania pomiędzy atomami metalu a kationami Ti^{3+} . W istocie Gingerich i współpracownicy [187] pokazali, że wiązanie Pt-Ti jest silniejsze niż Pt-Pt. Tak więc, w wyniku tendencji do tworzenia wiązań $\text{M}-\text{Ti}^{n+}$, atomy metalu zajmują tlenowe wakancje i tworzą się płaskie struktury na powierzchni, które były zarejestrowane za pomocą mikroskopii elektronowej [188]. W wyniku utleniania (O_2 lub

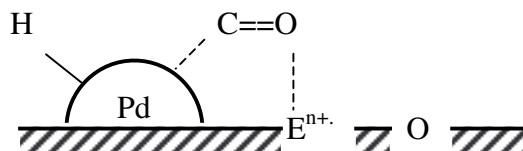
H₂O) wiązania M—Tiⁿ⁺ zostają zerwane i Ti₄O₇ utlenia się do TiO₂. Jednocześnie cząsteczki metalu zmieniają swoją strukturę przyjmując bardziej korzystną energetycznie sferyczną formę. Baker i współpracownicy [188] pokazali, że tworzenie się płaskich cząstek metalu w układzie M/TiO₂ jest odwracalne. Tak więc, obróbka Pt/TiO₂ w wysokiej temperaturze, w obecności pary wodnej lub O₂ prowadzi do powstania kulistych krystalitów platyny, podczas gdy wielokrotna redukcja prowadzi do powstania płaskich struktur.

Oddziaływanie nośnika z cząstką metaliczną w stanie SMSI może również polegać na migracji zredukowanego tlenku tytanu i pokrywaniu przez niego powierzchni cząstki metalicznej (**Rys.26**). Efekty tego typu zaobserwowano m.in. dla układów Ni/TiO₂ i Pd/NiO₂.



Rysunek 26. Pokrywanie powierzchni metalu wysepką zredukowanego tlenku metalu w reakcji CO + H₂ [186]

Burch i Flambart [189] zauważyli również możliwość powstawania nowego typu centrów chemisorpcji CO na granicy faz metal-nośnik (**Rys.27**).



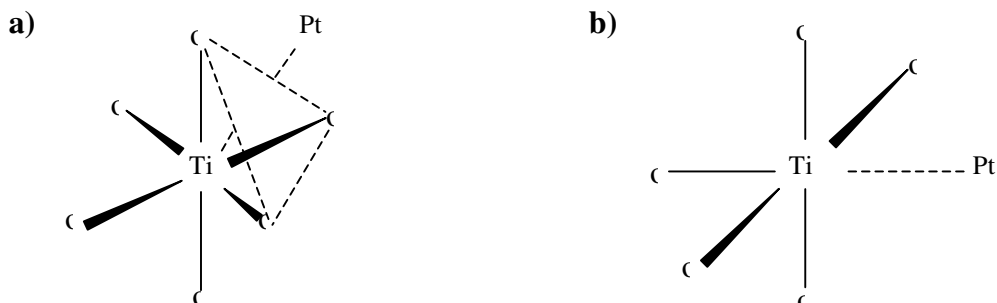
Rysunek 27. Oddziaływanie na granicy faz między cząstką metalu a nośnikiem zawierającym jony Eⁿ⁺ w reakcji CO + H₂ [186]

W wyniku występowania efektów SMSI następuje drastyczne zmniejszenie zaadsorbowanego CO i H₂, prawie do zera dla metali grupy VIII zdyspergowanych na nośniku TiO₂. Mimo to, większość tych metali w katalizatorach wykazujących efekt SMSI jest bardziej aktywna w reakcjach metalizacji i syntezy Fischera-Tropscha, w porównaniu z metalami, dla których nie występują silne oddziaływania metal – nośnik.

W przypadku efektów SMSI trudno jest określić czy widoczne, niewielkie zmiany własności sorpcyjnych i katalitycznych wynikają ze zmiany sposobu dyspersji, np. powstawania wysepek dwuwymiarowych warstw, zmiany morfologii trójwymiarowych kryształków lub pojawienia się izooktaedrycznych cząstek, czy też są wynikiem przenoszenia elektronów między metalem a nośnikiem [182].

Modele oddziaływań między atomami metalu a jonami nośnika

Model, który zakłada bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy atomami naniesionego metalu a jonami nośnika przedstawił Horsley [190] na przykładzie klasterów katalizatora Pt/TiO₂. Istnieją dwa różne modele.



Rysunek 28. Modele oddziaływań między atomami metalu a jonami nośnika

Zgodnie z modelem (a) atom platyny oddziałuje z oktaedrycznym klasterem (TiO₆)⁸⁻, chociaż znajduje się poza oktaedrem. Najbliższymi sąsiadami atomu Pt są jony tlenkowe. Model (b) zakłada, że w klasterze (TiO₆)⁸⁻ jest wakancja tlenowa, która jest zajęta przez atom platyny. Mamy tutaj bezpośrednie oddziaływanie atomu platyny z jonem tytanowym. Teoretyczne obliczenia dla modelu (a) pokazują, że atom platyny nie może leżeć wystarczająco blisko oktaedru (TiO₆)⁸⁻, ponieważ silne odpychanie między atomami Pt i przyległymi jonami tlenkowymi uniemożliwia tworzenie wiązania Pt-Ti. W przypadku modelu (b) powstanie wiązania Pt-Ti³⁺ jest możliwe, gdyż atom platyny i jon tytanowy leżą blisko siebie. Prawdopodobnie jest to wiązanie częściowo jonowe z transferem elektronu z jonu Ti³⁺ na atom Pt [190]. Według literatury [190-192] nawet mały transfer gęstości elektronowej na Pt będzie powodował zmianę hybrydyzacji wiązania metal-metal, która z kolei zakłada znaczne zmiany w odległościach metal-metal.

Hipotezy przedstawione przez Horsley'a były później podparte doświadczalnie w licznych badaniach. Na przykład Golodets i współpracownicy [193-195] zauważyli, że zmniejszenie siły wiązań Ni-CO i Ni-H na katalizatorze Ni/TiO₂ jest rezultatem oddziaływań Ni-Ti³⁺. Podobny efekt jest obserwowany w przypadku katalizatora Pd/La₂O₃ [196].

6. Immobilizacja ligandów na nieorganicznej matrycy

Pierwsze doniesienia o immobilizacji molekuł na podłożu stałym pochodzą z 1916 roku. Była to immobilizacja inwertazy zaadsorbowanej na węglu aktywnym. Pierwszy patent na stosowanie immobilizowanych enzymów uzyskano natomiast już w 1939 roku. Od tego momentu nastąpił ogromny postęp w kierunku rozwoju rozmaitych technik unieruchamiania. Pomimo tego, że ich ilość oraz różnorodność obecnie wydaje się być bardzo duża, wielu naukowców nadal pracuje nad doskonaleniem metod unieruchamiania centrów aktywnych na nośniku, uzyskując wyższe wydajności oraz polepszając efektywność procesów immobilizacji [197].

Immobilizacją, czyli inaczej unieruchomieniem (łac. *immobilia* – nieruchomy), można określić zespół metod, które ograniczają całkowicie lub częściowo swobodę poruszania się określonych atomów, cząsteczek, substancji lub materiału biologicznego (enzymów, mikroorganizmów) na podłożu stałym czy też wewnątrz specyficznych struktur [198].

6.1. Sposoby immobilizowania molekuł na matrycy krzemionkowej

Większość prac związanych z immobilizowaniem ligandów na powierzchni amorficznych tlenków związana jest z dwutlenkiem krzemu.

Istnieją trzy główne sposoby immobilizowania cząstek na nośniku krzemionkowym [199]:

a) **adsorpcja**, która polega na unieruchomieniu cząsteczek na powierzchni poprzez wiązania wodorowe, jonowe bądź też oddziaływania sił van der Waalsa.

b) **kowalencyjne kotwiczenie**, które z kolei polega na utworzeniu chemicznych wiązań między nośnikiem a cząsteczką immobilizowaną. Wymaga ono aby oba składniki posiadały grupy funkcyjne, które reagując z sobą utworzyłyby wiązanie chemiczne. Jednym z rozwiązań jest wyposażenie immobilizowanej molekuly w grupy alkoksylowe. Połączenie może nastąpić w wyniku reakcji kondensacji między grupami alkoksylowymi a grupami silanolowymi krzemionki. Jednak bardziej popularną metodą jest wcześniejsze zmodyfikowanie nośnika krzemionkowego organicznymi grupami funkcyjnymi, które są zdolne do reakcji z odpowiednimi grupami immobilizowanej cząsteczki.

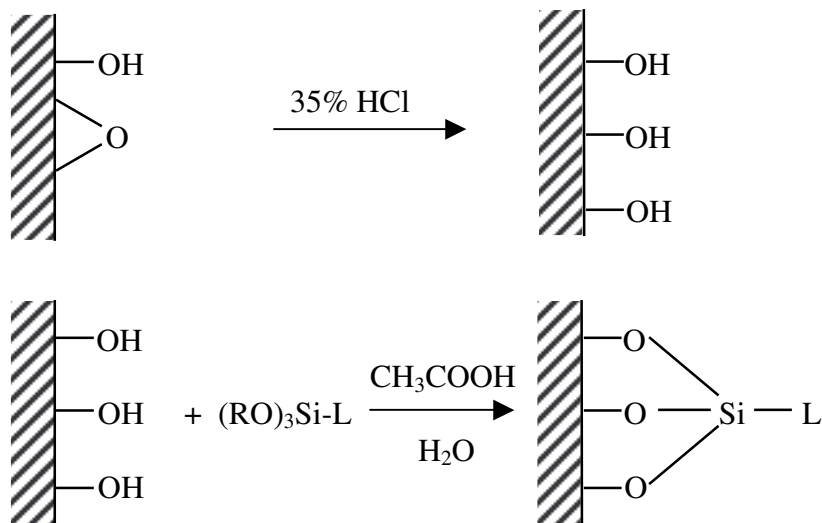
c) **pułapkowanie** (inkluzja) polegające na unieruchamianiu molekuł w matrycy żelu.

Metoda ta jest szczególnie interesująca, gdyż dzięki niej można zamykać w materiałach żelowych molekuly o rozmaitych kształtach (najczęściej w kształcie kuleczki o średnicy 0,3-3 mm), wielkościach i ładunkach elektrycznych. Wprowadzenie dużej cząsteczki już na etapie formowania zolu i dalsze przeprowadzenie układu w żel powoduje bowiem okludowanie molekuly w tworzącej się sieci trójwymiarowych wiązań Si-O-Si. Bardzo istotną cechą

materiałów żelowych jest niska temperatura procesu ich suszenia. Zazwyczaj proces ten przeprowadza się w temperaturze pokojowej, zapewnia on trwałość immobilizowanych substancji.

6.2. Modyfikowane żele krzemionkowe

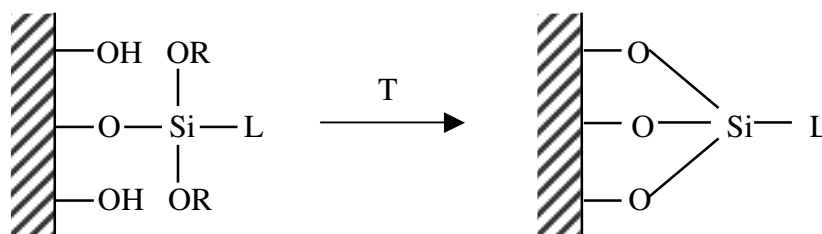
Podwyższona kwasowość powierzchni krzemionki jest powodem jej wysokiej reaktywności, stąd też zdolna jest ona do reakcji z reagentami sprzęgającymi, prowadząc do immobilizacji silanów z funkcyjnymi grupami organicznymi. (Rys.29)



Gdzie L- organofukcyjna grupa

Rysunek 29. Immobilizacja silanów na powierzchni krzemionki [200]

Zaobserwowano (Rys. 30), że wiązanie z matrycą krzemionki nie zachodzi całkowicie tzn. niektóre grupy alkoksylowe nie doprowadziły do sililowania powierzchni. Problem ten można zminimalizować poddając układ obróbce termicznej, co prowadzi do tworzenia dodatkowych wiązań pomiędzy silanem a matrycą krzemionki.



Rysunek 30. Tworzenie dodatkowych wiązań między matrycą krzemionki a silanem w wyniku obróbki termicznej [200]

Reagenty sprzęgające oparte na silanach

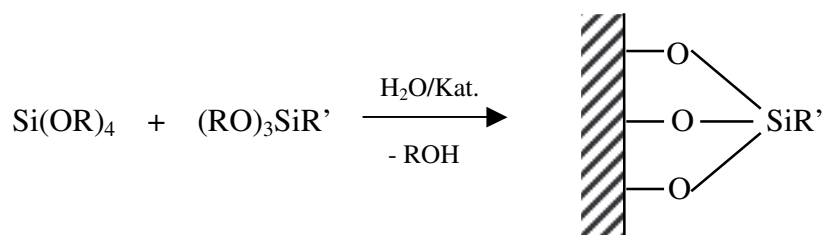
Powierzchnia krzemionki oddziałuje z reagentami silanolowymi tworząc wiązanie kowalencyjne z powierzchnią [135]. Podczas wprowadzenia organicznych grup funkcyjnych na powierzchnię krzemionki dochodzi do częściowej zamiany powierzchniowych silanoli. Tworzy się nowa powierzchnia, która nabywa organofilowych właściwości. Stąd szczepiona ligandem krzemionka znacznie różni się od oryginalnej matrycy [202,203].

Powierzchnia żelu krzemionkowego może być modyfikowana w wyniku dwóch procesów: organofunkcjonalizacji, gdzie modyfikowanym reagentem jest grupa organiczna i funkcjonalizacji nieorganicznej, gdzie grupą zakotwiczoną na powierzchni SiO_2 może być związek metaloorganiczny lub tlenek metalu.

Silanolowe reagenty sprzęgające są powszechnie używane do modyfikacji powierzchni dla zastosowań chemicznych, w celu immobilizacji chelatujących grup funkcyjnych na żelu krzemionkowym, jak i dla przygotowania organofunkcyjnych polisiloksanów.

Reagenty sprzęgające oparte na silanach mają wzór ogólny X_3SiR , gdzie X jest grupą funkcyjną ulegającą hydrolizie, a R symbolizuje organiczną grupę funkcyjną. Zadanie organicznej grupy funkcyjnej związane jest z reaktywnością wybranego do reakcji polimeru, podczas gdy grupy hydrolizowalne X (Cl lub OR) są jedynie stadium przejściowym na etapie tworzenia grup silanolowych, wiążących się z powierzchnią materiału nośnikowego.

Aby stworzyć wiązanie między ligandem a powierzchnią krzemionki, cząsteczki zawierające organofunkcyjny ligand poddaje się reakcji z grupami silanolowymi powierzchni. Porowata powierzchnia funkcjonalizowanych polisiloksanów może być modyfikowana poprzez zmianę warunków żelowania takich jak: pH, temperatura podczas żelowania czy też suszenia żelu.



Gdzie R-metyl lub etyl, R'-organofunkcyjna grupa

Rysunek 31. Powstawanie organofunkcyjnych polisiloksanów [200]

III CEL PRACY

„Zajmowanie się obszarem wiedzy, który nie został jeszcze w pełni zbadany, wywołuje u badacza odczucia zbliżone do tych, jakich doznaje dziecko, usiłujące pojąć, w jaki sposób dorośli tak sprawnie posługują się różnymi przedmiotami”.

Albert Einstein

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie syntezy dwuskładnikowych układów tlenkowych $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ pozwalających na otrzymanie maksymalnego rozproszenia składnika cynowego w strukturze żelu SiO_2 . Warunek ten narzucał metodę zol-żel jako najbardziej odpowiednią technikę preparatywną dla tego rodzaju przedsięwzięcia. Dodatkowym aspektem niniejszych badań było również dostosowanie chemii procesów zol-żel pozwalające na prowadzenie procesu w warunkach bezwodnych.

Badania fizyko-chemiczne otrzymanych żeli były skupione głównie na ich możliwościach aplikacyjnych jako nośnikach fazy metalicznej oraz matrycach immobilizacji związków organicznych i nieorganicznych. W tym celu zaplanowano charakterystykę otrzymanych preparatów następującymi metodami:

- Analiza teksturalna
- Analiza rentgenostrukturalna (XRD)
- Analiza termogravimetryczna (DTG/DTA)
- Spektroskopia transmisyjna IR poszerzona o cząsteczki sondujące
- Termoprogramowana desorpcja (TPD - pirydyny, nitrometanu, acetonitrylu, kwasu octowego)
- NMR ciała stałego (Si^{29} MAS/NMR)
- Mikroskopia elektronowa
 - TEM
 - SEM

W aspekcie ogólnym, celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku SnO_2 na końcowe właściwości matrycy żelowej opartej na dwutlenku krzemu.

Wprowadzenie składnika cynowego jest w tym przypadku szczególnie interesujące ze względu na wyjątkowe możliwości jego zachowania wynikające z tzw. efektu obojętności elektronów $5s^2$. Prowadzić to może do stabilizacji drugiego stopnia utlenienia cyny w strukturze żelu. Mając na uwadze fakt, że potencjalnym zastosowaniem takiego układu jest użycie jego jako nośnika fazy metalicznej (np. katalizatory procesu reformingu) stabilizacja formy tlenkowej w warunkach redukcyjnych byłaby jak najbardziej pożądana. W przeciwnym razie, możliwość formowania się stopów Pt-Sn prowadziłyby do obniżenia aktywności katalizatora. Uzyskanie informacji związanych z problemem stabilizacji tlenowych form cyny w układach dwuskładnikowych jest więc elementem nieodzownym przy projektowaniu tej klasy katalizatorów.

IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

*“Chemię można z korzyścią studiować tylko w sposób praktyczny.
Jedno doświadczenie, dobrze przeprowadzone i dokładnie obserwowane
dostarczy więcej wiedzy niż uważne przeczytanie całego tomu.
Można do tego dodać, że operacje chemiczne są, ogólnie,
najbardziej interesujące ze wszystkiego.”*

John Joseph Griffin, 1820 rok

1. Stosowane odczynniki

W syntezie nośników i katalizatorów wykorzystywano odczynniki zestawione w tabeli poniżej :

Tabela 7. Odczynniki stosowane w syntezie katalizatorów

SnO	Tlenek cyny (II)	cz.d.a	P.P.H. Stanlab
TEOS	Tetraetoksysilan	99,0 %	Aldrich
CH₃COOH	Kwas octowy	cz.d.a.	POCh Gliwice
(CH₃CO)₂O	Bezwodnik kwasu octowego	cz.d.a	POCh Gliwice
CH₃OH	Alkohol metylowy	cz.d.a	POCh Gliwice
(CH₃CH₂)₂O	Eter dietylowy	cz.d.a.	Chempur
Pt	Platyna metaliczna	99,99 %	Mennica Państwowa Warszawa
C₅H₅N	Pirydyna	cz.d.a	POCh Gliwice
CH₃CN	Acetonitryl	cz.d.a	Chempur
CH₃NO₂	Nitrometan	cz.d.a.	Aldrich
-	Powietrze	H ₂ O < 5 ppm	Messer
H₂	Wodór	>99,99 %	Messer
He	Hel	99,999 %	Messer
N₂	Azot	99,8 %	Messer
HNO₃	Kwas azotowy (V)	cz.d.a.	POCh Gliwice
HCl_{aq}	Kwas solny	cz.d.a.	POCh Gliwice
KBr	Bromek potasu	99,999%	Merck

1.1. Oznaczenia próbek stosowane w pracy

Przykład oznaczenia próbki: **SiSn_z0,25 H₂**

Litery **SiSn** – oznaczają typ nośnika – tutaj: układ binarny składający się ze składnika krzemowego (SiO₂) i składnika cynowego (SnO₂)

Litera **z** – oznacza, że mamy do czynienia z preparatem żelowym

Liczba **0,25** – odnosi się do stosunku molowego SiO₂:SnO₂, w tym przypadku wynosi on 1:0,25

Litera **H** – oznacza, że preparat był poddany obróbce termicznej w atmosferze wodoru

W niniejszej pracy wybrano skalę temperatury Celsjusza, głównie ze względu na fakt, że wszystkie przeprowadzane procesy przebiegały w temperaturach powyżej 0⁰C (273K) oraz ze względu na łatwiejszy odbiór przez czytelników tej skali temperatury.

2. Synteza układów tlenkowych metodą zol-żel

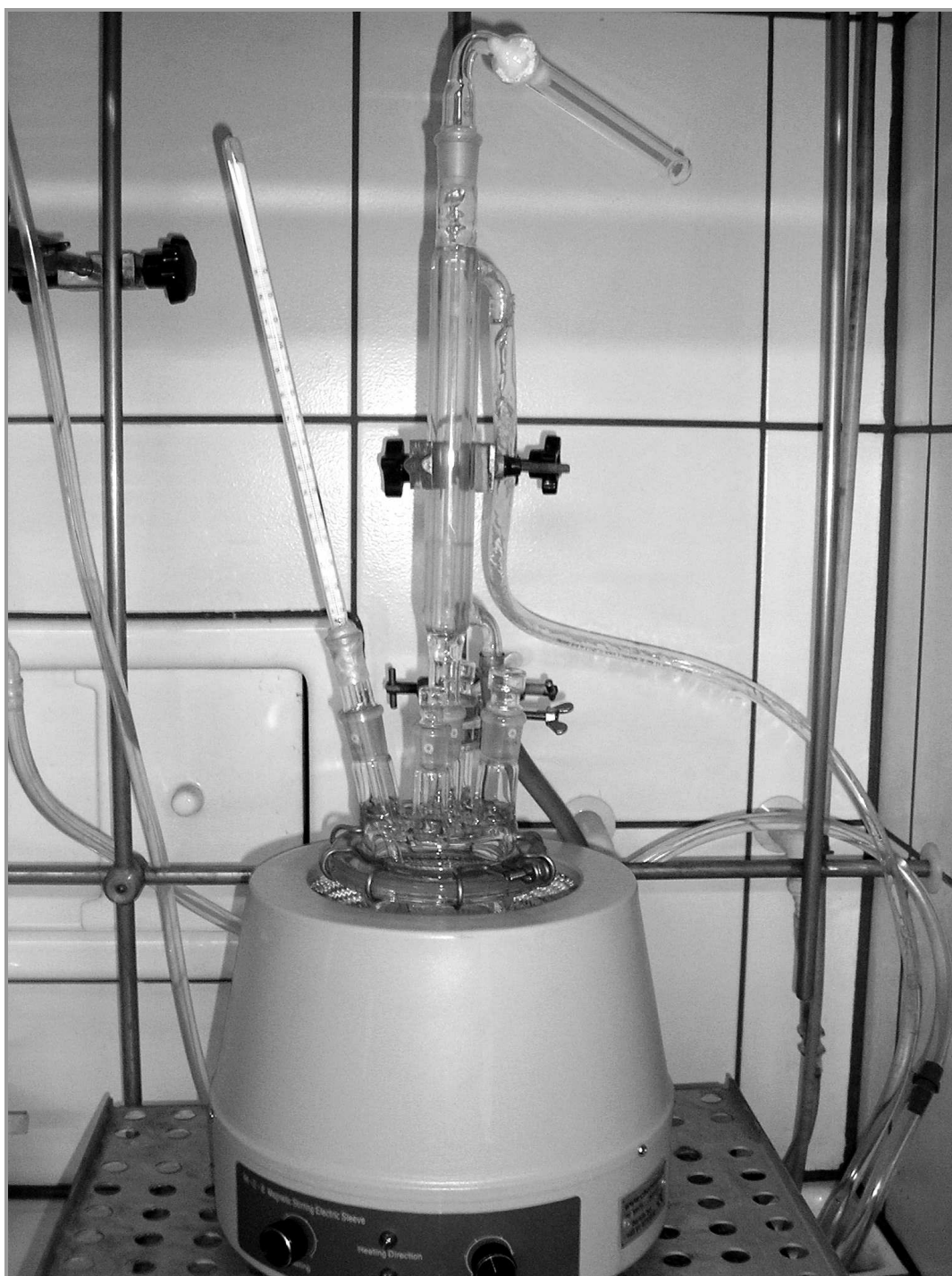
Chemiczna i strukturalna jednorodność binarnych żeli tlenków metali (np. Al_2O_3 - SnO_2 , SiO_2 - SnO_2) zależy w dużym stopniu od natury zastosowanych prekursorów oraz od metod otrzymywania wpływających na reakcje hydrolizy i kondensacji. Z tego punktu widzenia właściwy wybór prekursora, jak i dodatków stosowanych w trakcie preparatyki jest bardzo ważny, ponieważ może zapobiegać separacji faz składników tworzących żel. Istotne jest to nie tylko na etapie hydrolizy, ale może również wpływać na procesy zachodzące podczas łagodnej obróbki termicznej. Jako prekursory układu SiO_2 - SnO_2 wybrano odpowiednio TEOS i $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Tworzenie metalicznej cyny (w środowisku redukcyjnym) może prowadzić do spadku dyspersji aktywnego składnika (np. Pt) w wyniku tworzenia się stopu. Z drugiej strony, obecność składnika cynowego (SnO_2) w strukturze żelu krzemionkowego może modyfikować właściwości powierzchni (szczególnie wielkości porów), które mogą mieć kluczowe znaczenie jeśli chodzi o stabilność małych, metalicznych cząstek. Zou i Gonzalez [245] pokazali możliwość zmiany dystrybucji wielkości porów w serii katalizatorów Pt/ SiO_2 poprzez zmianę ilości wody użytej w trakcie preparatyki zol-żel. Średnia wartość promienia porów obniżała się od wartości 7,5 do 3,5 nm, wówczas gdy współczynnik hydrolizy (zdefiniowany jako stosunek ilości moli H_2O : TEOS), wzrastał od 10 do 60. Ta różnica w średniej wielkości porów jest znacząca, ponieważ katalizatory o małej średnicy porów dopasowane do wielkości cząstek metalu są bardziej odporne na spiekanie w atmosferze tlenu (aż do ok. 700°C).

Nowe możliwości w chemii zol-żel daje wykonywanie procesu zol-żel bez dodawania wody do początkowego układu. Hydroliza mieszanych alkoholów metali może być kontrolowana przez estryfikację kwasu octowego i alkoholi. Jest to szczególnie ważne dla układów wieloskładnikowych, w których stosowane prekursory różnią się znacznie szybkością hydrolizy. Khimich i współpracownicy [172] użyli kwasu octowego w syntezie zol-żel monolitycznego żelu SiO_2 zarówno w obecności wody, jak i w środowisku bezwodnym. Na podstawie naszych wcześniejszych doświadczeń i wyników Khimich'a zaproponowaliśmy w grupie badawczej profesora Kirszensztejna nową metodę syntezy żelowych układów dwutlenkowych (SiO_2 - SnO_2) o dobrze rozwiniętej powierzchni, bez użycia wody w układzie początkowym. Kontrolując reakcje hydrolizy przez powolne uwalnianie wody w wyniku estryfikacji mogliśmy uniknąć tworzenia się dużych aglomeratów składnika o większej szybkości hydrolizy. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można było oczekiwać, że składnik cynowy powinien być równomiernie rozmieszczony w binarnym żelu.

2.1. Synteza żeli binarnych $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Serie układów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ o stosunkach molowych $\text{SiO}_2\text{:SnO}_2$ wynoszących: 1:0.05, 1:0.1, 1:0.25, 1:0.5, 1:1 syntezowano metodą zol-żel w środowisku bezwodnym, przy użyciu prekursorów: TEOS-u (tetraetoksylanu) i $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (octanu cyny IV) otrzymanego w naszym laboratorium. Synteza polegała na dokładnym wymieszaniu w naczyniu reakcyjnym TEOS-u z ilościowo przeniesionym roztworem octanu cyny (IV).



Rysunek 32. Układ reakcyjny dla procesu otrzymywania układów żelowych

2.1.1. Synteza prekursora składnika cynowego

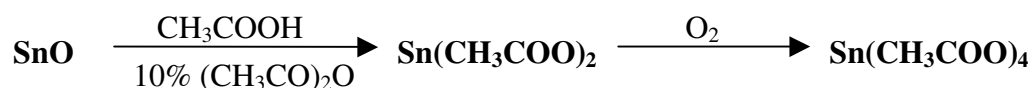
Otrzymywanie prekursora składnika cynowego - $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ odbywało się dwuetapowo.

Etap I – Synteza octanu cyny (II)

50 g SnO (0,37 mola) umieszczono w kolbie o pojemności 1000 ml po czym dodano 500 ml mieszaniny składającej się z kwasu octowego (450 ml) i bezwodnika octowego (50 ml, co stanowiło 10% tej mieszaniny). Układ ogrzewano na czaszy grzejnej przez ok. 24 godziny pod chłodnicą zwrotną. Po upływie tego czasu otrzymano zanieczyszczony osad octanu cyny (II), który w celu oczyszczenia przesączono na gorąco, pod próżnią. Jako przesącz otrzymano klarowny roztwór octanu cyny (II) w kwasie octowym, który po przechłodzeniu zastygł w białą jednolitą masę. Produkt ponownie odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym przepłukano alkoholem metylowym i suszono najpierw przy pomocy wyparki próżniowej a następnie kilka godzin w suszarce w temperaturze ok. 70°C . Otrzymano biały osad, który przechowywano bez dostępu wilgoci w eksykatorze, aż do momentu wykorzystania go jako substratu do syntezy octanu cyny (IV).

Etap II- Synteza octanu cyny (IV)

Odważono 10,526 g octanu cyny (II) i umieszczono go w kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml. Następnie do kolby dodano 60 ml mieszaniny kwasu octowego i bezwodnika octowego (w stosunku 9:1) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, przepuszczając jednocześnie przez układ tlen przez około 6 godzin. Układ zabezpieczono przed dostępem wilgoci z powietrza za pomocą suszki wypełnionej sitami molekularnymi, umieszczonej u wylotu chłodnicy. Otrzymano klarowny roztwór barwy perłowej, który następnie zagęszczono na wyparce, a później przesączono na lejku piankowym pod próżnią i przemyto eterem dietylowym. Jako produkt otrzymano krystaliczny osad octanu cyny (IV).



2.1.2. Preparatyka układu binarnego $\text{SiSn}_z0,1$

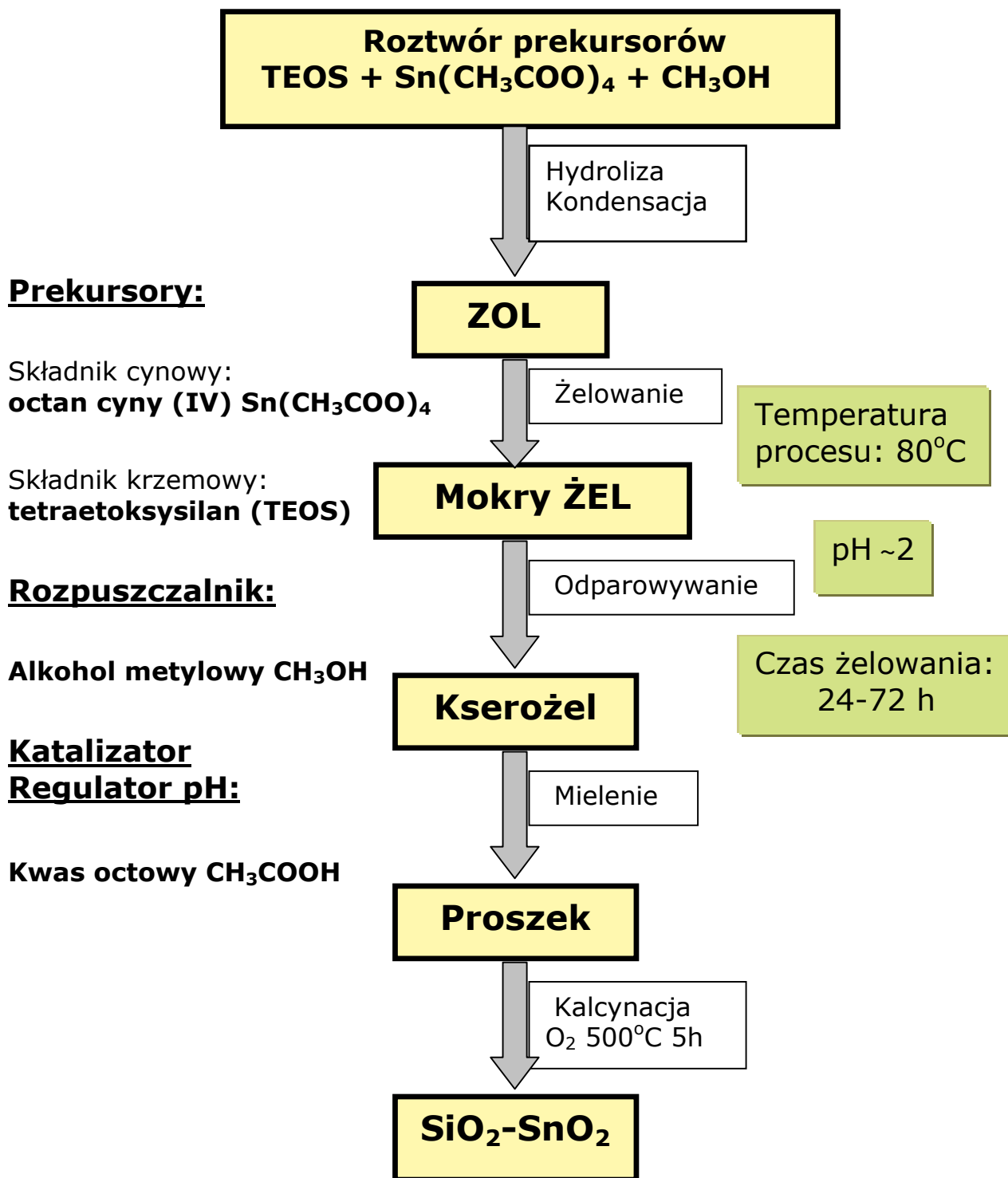
Preparatyka żelu binarnego $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ przedstawiona jest na przykładzie próbki o stosunku molowym składnika krzemowego do składnika cynowego wynoszącym 1:0,1 (preparat $\text{SiSn}_z0,1$).

Do metanolowego roztworu octanu cyny (IV) otrzymanego przez rozpuszczenie 15,7 g (1,05 mola) $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ w 60 ml metanolu, dodano 240 ml bezwodnego kwasu octowego (4,2 mola) po czym całość przeniesiono do naczynia zawierającego 100 ml TEOS-u (0,44 mola). Następnie połączone składniki wymieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego ogrzewając układ pod chłodnicą zwrotną w temperaturze około 80°C , aż do uzyskania preparatu w postaci żelu.

W kolejnym etapie otrzymany żelowy produkt odparowano na wyparce próżniowej, po czym w celu osuszenia, ogrzewano go w suszarce, w temperaturze 120°C przez 5 godzin. Jako produkt otrzymano biały osad.

Tabela 8. Ilości składników użytych do syntezy preparatów żelowych

Symbol	Stosunek molowy $\text{SiO}_2\text{:SnO}_2$	Ilość TEOS-u [ml]	Ilość octanu cyny (IV) [g]	Ilość metanolu [ml]	Ilość kwasu octowego [ml]
$\text{SiSn}_z1,0$	1:1	100	157,8	600	-
$\text{SiSn}_z0,5$	1:0,5	100	78,9	300	150
$\text{SiSn}_z0,25$	1:0,25	100	39,4	150	200
$\text{SiSn}_z0,1$	1:0,1	100	15,7	60	240
$\text{SiSn}_z0,05$	1:0,05	100	7,8	30	270
Si_z	1:0	100	-	-	300
Sn_z	0:1	-	10	100	-



Rysunek 33. Schemat syntezy układów tlenkowych $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

2.1.3. Synteza żelu SiO₂ (Si_z)

Tetraetylokrzemian (TEOS) w ilości 100 ml (0,44 mola) zmieszano z 300 ml kwasu octowego (5,25 mola) i umieszczono w zamkniętym naczyniu. Całość ogrzewano przez 48 godzin w temperaturze ok. 80⁰C. W wyniku reakcji: acydolizy, hydrolizy oraz kondensacji powstał żel, który następnie był suszony w temperaturze 120⁰C przez okres 72 godzin.



Rysunek 34. Mokry żel SiO₂

2.1.4. Synteza żelu SnO₂ (Sn_z)

Otrzymany wcześniej octan cyny (IV) w ilości 10 g rozpuszczono w 100 ml bezwodnego alkoholu metylowego i przeniesiono do reaktora. Następnie metanolowy roztwór octanu cyny (IV) umieszczono w komorze cieplnej, w temperaturze ok. 40⁰C. Jako produkt otrzymano preparat w postaci monolitu.

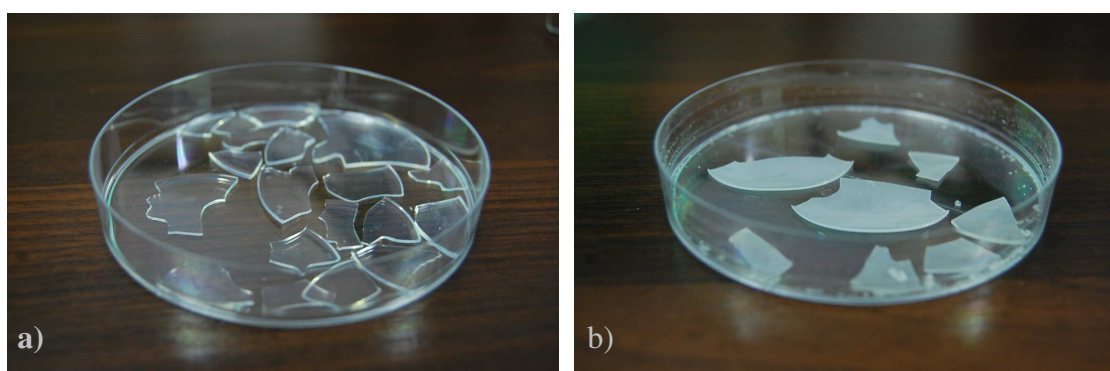
2.2. Procedura suszenia i obróbki cieplnej

W celu uzyskania materiału mogącego służyć jako nośnik fazy metalicznej, żele po odparowaniu na wyparce i wysuszeniu w temperaturze 120⁰C przez 5 godzin, poddawano kolejnym etapom obróbki. Aby otrzymać ziarna o odpowiedniej wielkości, preparat rozdrabniano w moździerzu agatowym i przy pomocy sita rozdzielono frakcję ziaren pomiędzy 0,1-0,2 mm. Wyselekcjonowane ziarno prażono w piecu rurowym, w atmosferze tlenu, przez 5 godzin, w temperaturze 500⁰C. Tak otrzymane materiały traktowane były w tej pracy jako nośniki fazy metalicznej.

Kalcynowane preparaty poddano także działaniu atmosfery redukcyjnej. W tym celu układy żelowe umieszczono w piecu rurowym i najpierw przepłukano je przez 20 minut azotem w temperaturze pokojowej a następnie prażono przez 5 godzin w temperaturze 500⁰C w atmosferze wodoru.

2.3. Otrzymywanie preparatów w postaci cienkich filmów

Procedura pozyskiwania preparatów w formie cienkich filmów polegała na zagęszczaniu żeli, bezpośrednio po etapie syntezy, aż do momentu uzyskania takiej konsystencji, która pozwalała na równomierne rozlanie preparatu na szalce Petriego. Żel suszono w temperaturze pokojowej ze względu na dużą szybkość pęknięcia preparatu w wyższych temperaturach. W ten sposób otrzymano cienki przezroczysty monolit, z wyjątkiem preparatów o największym udziale składnika cynowego tzn.: $\text{SiSn}_z0,5$ i $\text{SiSn}_z1,0$, które charakteryzowały się barwą mleczną (**Rys.35**). Uzyskane preparaty w formie cienkiego monolitu wykazywały również dość wysoką stabilność mechaniczną i termiczną, co pozwalało na ich obróbkę temperaturową przy zastosowaniu różnych ciśnień.



Rysunek 35. Otrzymane filmy żelowe: **a)** film Si_z , **b)** film $\text{SiSn}_z1,0$

2.4. Synteza katalizatorów z naniesioną fazą metaliczną

2.4.1. Synteza katalizatorów platynowych na bazie żelowego tlenku krzemu i jego układów dwuskładnikowych

Opracowana metodyka otrzymywania nośnika fazy metalicznej, na drodze procesów zol-żel, pozwoliła wyeliminować obecność nieorganicznych zanieczyszczeń w badanych preparatach, a w konsekwencji niepożądany rodzaj interakcji między prekursorem fazy metalicznej a powierzchnią nośnika.

Jako nośniki fazy metalicznej zastosowano preparaty o uziarnieniu od 0,1- 0,2 mm. Prekursorem fazy metalicznej (Pt) był kwas sześciochloroplatynowy ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$). Do przygotowania roztworu wodnego użyto naważkę analityczną kwasu zawierającą 14,28 g platyny. Roztwór z naważki przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i uzupełniono wodą do objętości 1000 cm^3 .

Odpowiednie ilości przygotowanych w powyższy sposób roztworów prekursora fazy metalicznej nanoszono na nośniki żelowe metodą całkowitego zwilżenia. Następnie rozpuszczalnik odparowywano za pomocą wyparki próżniowej, a uzyskane w ten sposób preparaty suszono w temp. 100⁰C przez 8 godzin. Finalnie uzyskano katalizatory o zawartości 1% w/w Pt.

2.4.2. Procedura redukcji

Wszystkie preparaty poddano następnie obróbce, polegającej na ogrzewaniu nośników w atmosferze wodoru, w celu redukcji naniesionych prekursorów platyny do formy metalicznej.

Rozpoczynając od temperatury pokojowej preparaty umieszczono w stałym przepływie wodoru przez okres 30 minut. Po tym czasie podwyższono temperaturę do 100⁰C i utrzymywano ją przez 10 minut, po czym zwiększono temperaturę do 200⁰C i utrzymywano ją także przez 10 minut. Następnym etapem było zwiększenie temperatury do 250⁰C, na 3 godziny. Z kolei, po upływie tego czasu, podgrzano układ do 500⁰C i po godzinie rozpoczęto chłodzenie w atmosferze wodoru, aż do momentu spadku temperatury do 250⁰C, by dalej kontynuować chłodzenie do temperatury pokojowej już w atmosferze azotu.

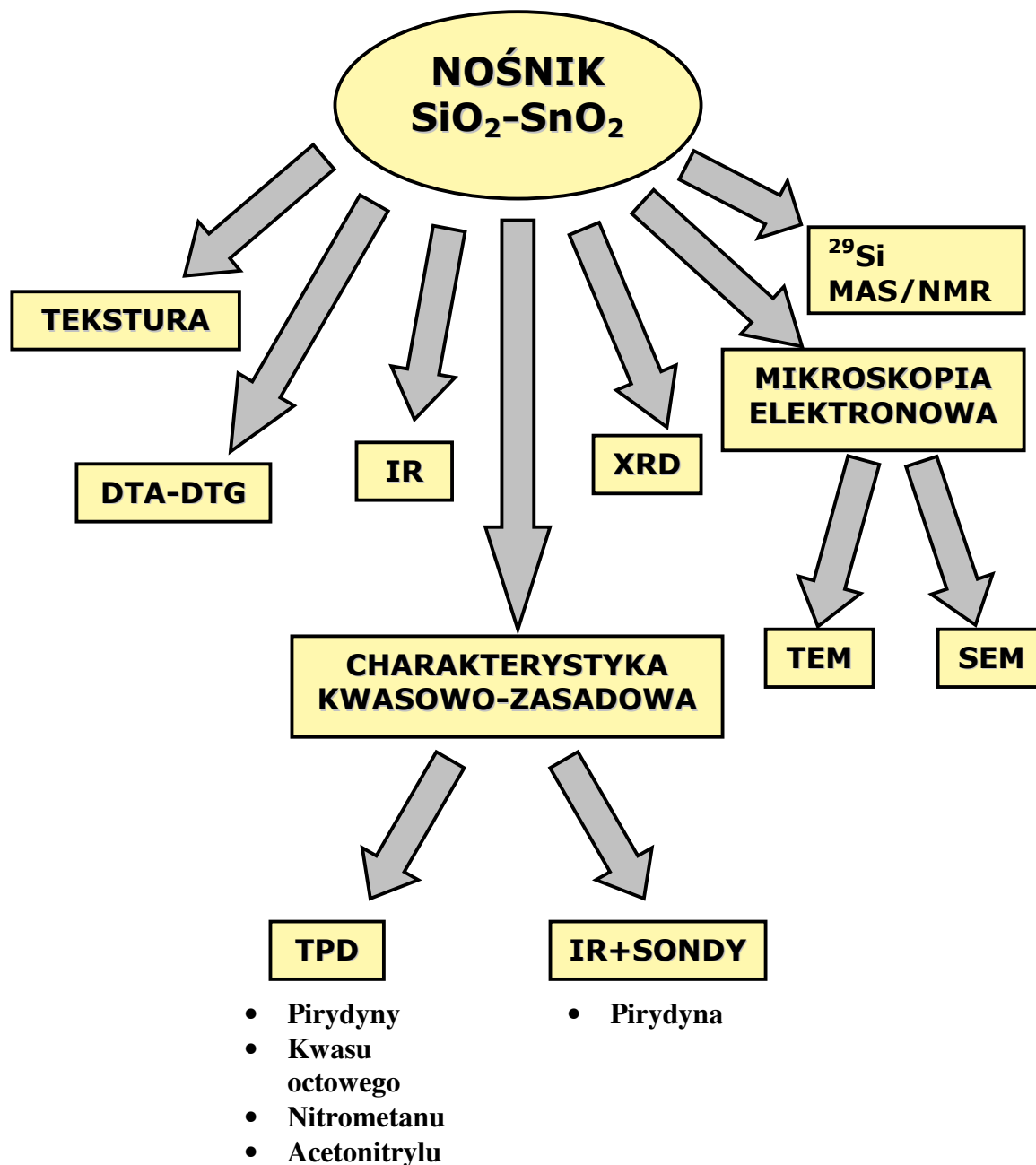
Tabela 9. Procedura redukcji prekursora ($H_2[PtCl_6]$) na nośnikach tlenkowych

<i>Etap</i>	<i>Czas</i>	<i>Temperatura [⁰C]</i>	<i>Atmosfera</i>
1	½ h	20	H ₂
2	10 minut	100	H ₂
3	10 minut	200	H ₂
4	3 h	250	H ₂
5	1 h	500	H ₂
6	1 h	250	H ₂
7	-	250 -> 20	N ₂

Przykład oznaczenia tak otrzymanego preparatu : **Pt/SiSn_z0,25**

3. Stosowane techniki badawcze

Poniżej omówione badania przeprowadzono na całej serii otrzymanych w tej pracy preparatów, których syntezę i obróbkę opisano w paragrafie IV-2. Mając jednak na uwadze objętość niniejszej pracy, zaprezentowano w niej jedynie najbardziej reprezentatywne rezultaty tych badań.



Rysunek 36. Schemat przedstawiający wykonane badania fizykochemiczne otrzymanych nośników żelowych

Analizie rentgenostrukturalnej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej poddano również katalizatory z naniesioną fazą metaliczną.

3.1. Analiza rentgenostrukturalna

Dla wszystkich badanych metodą XRD preparatów zastosowano wielkość ziarna poniżej 0,1mm. Preparaty zostały poddane procesowi kalcynacji w atmosferze tlenu, w temperaturze 500⁰C przez okres 5 godzin oraz procesowi redukcji w wodorze w tych samych warunkach temperaturowych i czasowych. Metodą tą badano również nośniki żelowe z naniesioną fazą metaliczną.

Pomiary XRD prowadzono na aparacie D8 Advance firmy Bruker, przy długości fali CuK α = 0,154 nm, w zakresie kątów 2 Theta od 6 do 60⁰. Położenia refleksów wyznaczono przy pomocy programu Kalvados. Rozmiary krystalitów oszacowano stosując równanie Schererr'a:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

gdzie:

t - średnia wielkość krystalitu (w nanometrach)

K - stała Scherrer'a (dla cząstek kulistych przyjęto 0,94)

λ - długość fali rentgenowskiej wynosząca 0,15406 nm

β (FWHM) - szerokość połówkowa refleksu (w radianach)

θ - kąt odbłyску (Bragga) mierzonego refleksu

3.2. Analiza teksturalna

Do scharakteryzowania struktury porowatej otrzymanych preparatów wykorzystano metodę niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Dla wszystkich próbek zastosowano wielkość ziarna w zakresie 0,1-0,2 mm oraz naważkę rzędu 200-300 mg. Pomiary wykonano na aparacie ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) model 2010 V2.00 D firmy Micromeritics.

Przed procesem adsorpcji preparat odgazowywano w temperaturze 300⁰C pod ciśnieniem 0,4 Pa do momentu ustalenia się stałej masy, po czym przeprowadzano proces adsorpcji azotu w temperaturze -196⁰C. Adsorpcję, jak i desorpcję azotu prowadzono dla względnych ciśnień p/p₀ w zakresie 0-1.

Na podstawie uzyskanych izoterm, metodą BJH wyznaczono:

- rozkład objętości porów o promieniu w zakresie 1-100 nm
- łączną objętość i powierzchnię porów
- średni promień porów

Ponadto z krzywej adsorpcyjnej izotermy metodą BET została wyznaczona powierzchnia właściwa badanych preparatów. Badaniom teksturalnym poddano serie otrzymanych układów poddanych kalcynacji w tlenie i redukcji w wodorze.

3.3. Analiza termograwimetryczna

Wszystkich pomiarów dokonano na aparacie do analizy termograwimetrycznej firmy Setaram model SETSYS (DTA 15, DSC15, TG15) w zakresie temperaturowym od 20 do 1100⁰C, z gradientem temperatury 5⁰/min, w warunkach utleniających stosując powietrze (szybkość przepływu gazu 60 cm³/min).

Dla wszystkich preparatów zastosowano wielkość ziarna poniżej 0,1mm. Próbki nie były wcześniej poddane żadnej obróbce termicznej.

3.4. Badania technikami temperaturowo programowanej desorpcji

W celu zbadania oddziaływań badanych preparatów z cząsteczkami sondującymi o różnym charakterze chemicznym (kwasowe i zasadowe cząsteczki sondujące) przeprowadzono badania temperaturowo programowanej desorpcji. Dla wszystkich preparatów zastosowano tę samą frakcję ziarna w zakresie 0,1-0,2 mm. Analizy przeprowadzono na układzie TPD-MS specjalnie zaprojektowanym dla celów tej pracy. System TPD-MS został oparty na analizatorze gazów ThermoStar firmy Pfeiffer, model GDS 301 T2 z analizatorem QMA 200 M. Przepływ gazów kontrolowano używając masowych kontrolerów przepływu firmy Brooks. Analiza widm masowych oraz kontrola procesu odbywała się za pomocą programu *Pfeiffer Vacuum Quadstar 32-bit*. Natomiast regulacja oraz kontrola przyrostu temperatury przebiegała z użyciem regulatora PID⁴. Schemat układu pomiarowego TPD-MS dla pirydyny przedstawiono na **Rys.37**.

Procedury pomiarowe

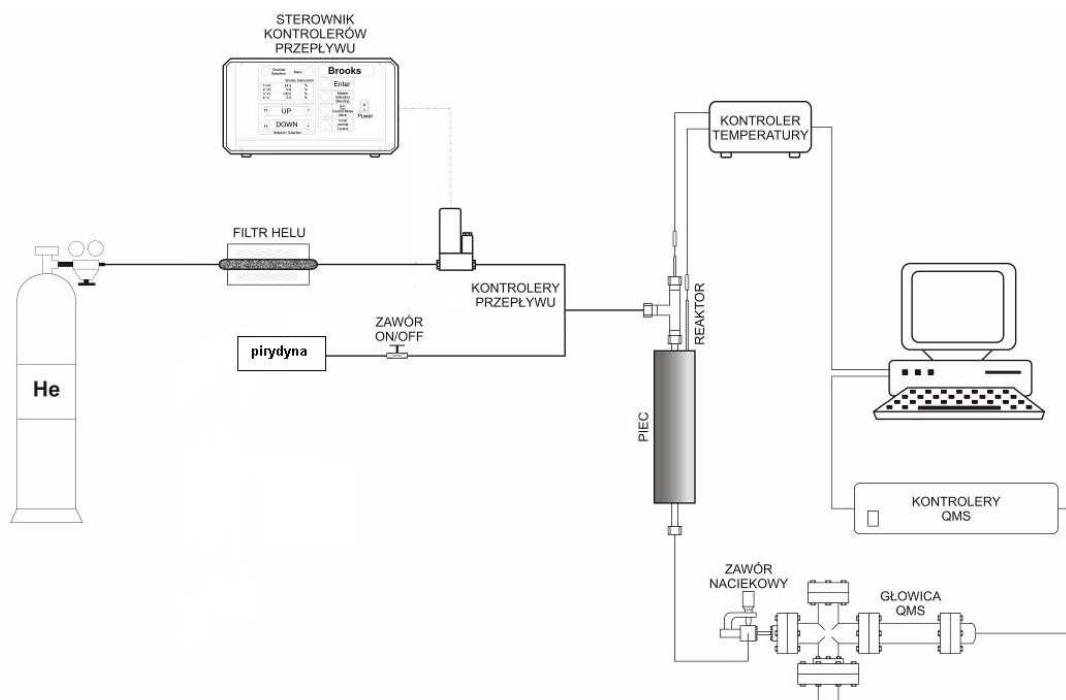
We wszystkich przypadkach naważka katalizatora wynosiła 100 mg a badane układy były wcześniej poddawane procesowi kalcynacji w tlenie, w temperaturze 500⁰C przez 5 godzin, a bezpośrednio przed adsorpcją procesowi aktywacji w próżni, w temperaturze 120⁰C przez pół godziny. Następnie przeprowadzano proces adsorpcji odpowiedniej zasady lub kwasu. Kolejny etap polegał na przepuszczeniu gazu nośnego (helu) przez 15 minut w temperaturze adsorpcji w celu usunięcia cząsteczek zasady (kwasu) zaadsorbowanej

⁴ Regulator PID (ang. *proportional-integral-derivative controller* - regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący) - regulator składający się z członu proporcjonalnego P o wzmacnieniu K_p , całkującego I o czasie zdwojenia T_i oraz różniczkującego D o czasie wyprzedzenia T_d . Jego celem jest utrzymanie wartości wyjściowej na określonym poziomie, zwanym wartością zadaną.

fizycznie, po czym nastąpiła desorpcja przy programowanym wzroście temperatury ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Pomiary były przeprowadzane w zakresie temperatur 90°C - 500°C w zależności od zastosowanej cząsteczki sondy (Tab.10), a przepływ helu wynosił $10\text{ cm}^3/\text{min}$.

Tabela 10. Cząsteczki sondy i ich temperatury desorpcji

<i>Cząsteczka sonda</i>	<i>Temperatura desorpcji [$^{\circ}\text{C}$]</i>
pirydyna	120-500
nitrometan	110-500
acetonitryl	90-500
kwasy octowy	120-500



Rysunek 37. Schemat aparatury do TPD-MS Py

TPD-MS dla żeli niekalcynowanych

Analizie poddano preparaty niepoddawane wysokotemperaturowej obróbce termicznej. Naważkę katalizatora (100mg) umieszczono w reaktorze, który następnie przepłukiwano helem ($10\text{cm}^3/\text{min}$) przez 30 minut w temperaturze pokojowej w celu oczyszczenia próbki. Proces desorpcji prowadzono z przyrostem temperatury $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, przy przepływie powietrza $10\text{cm}^3/\text{min}$. Pomiary były wykonywane w zakresie temperatur 25 - 1200°C .

3.5. Badania metodą spektroskopii IR

3.5.1. Badania preparatów w formie pastylek z KBr

Widma transmisyjne FTIR przeprowadzono dla układów tlenkowych w formie pastylek w KBr w rozcieńczeniu masowym 1:100. W celu otrzymania pastylki odważano 200 mg KBr oraz 2 mg badanego katalizatora i po roztarciu w moździerzu agatowym prasowano pastylki o średnicy 9 mm pod naciskiem 7 ton/cm^2 przez około 2 minuty.

Rejestrację widm wykonano w temperaturze pokojowej na spektrometrze z transformacją Fouriera, model IFS 113v firmy Bruker.

Parametry procedury pomiarowej:

- rozdzielczość 1 cm^{-1} , 256 skanów
- zasięg spektralny: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- źródło promieniowania: globar i lampa rtęciowa
- detektory: DTGS (deuterowany siarczan glicyny)
- oprogramowanie: OPUS/IR

W przypadku pastylek do badań użyto preparatów:

- o poddanych wcześniejszej kalcynacji w temperaturze 500°C przez 5 godzin w atmosferze tlenu
- o poddanych wcześniejszej redukcji w temperaturze 500°C przez 5 godzin w atmosferze wodoru
- o niepoddanych żadnej obróbce termicznej

W celu porównania wyników wykonano także widma proszkowych próbek (DRIFT). Ze względu na uzyskanie podobnych widm do tych otrzymanych na preparatach pastylkowych, nie zamieszczono w tej pracy doktorskiej wyników z metody DRIFT.

3.5.2. Badania preparatów w postaci filmów

Badaniom w podczerwieni poddano również preparaty w postaci płaskich monolitów żelowych w formie cienkiego filmu. Filmy nie były poddane wcześniej żadnej obróbce termicznej.

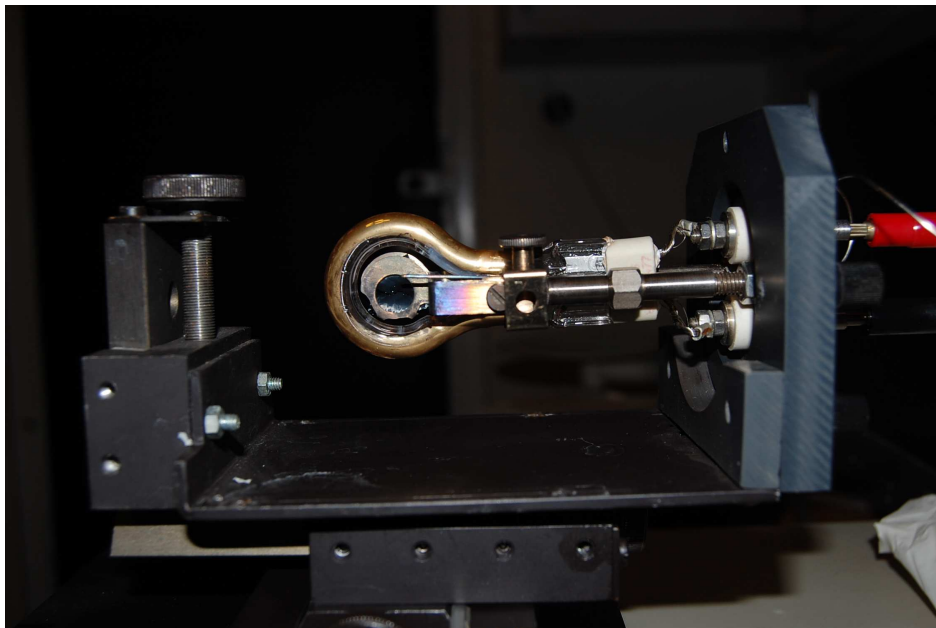
Procedura pomiarowa w przypadku filmów:

- 1 godzina w próżni⁵ (bez grzania) w temperaturze pokojowej
- Wyrzewanie preparatów przez 1 godzinę w temperaturach: 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C

⁵ Pomiar próżni we wszystkich przypadkach odbywał się za pomocą kontrolera model *Active Gauge Controller* oraz czujnika Piraniego model APG-L firmy *Edwards*.

- Schłodzenie preparatów do temperatury ok. 50⁰C, zdjęcie widma

Tło dla prowadzonych badań stanowiło widmo zarejestrowane dla pustej grzałki. Zastosowanie spektrometru posiadającego system umożliwiający opróżnienie całego układu z powietrza pozwoliło na uzyskanie widm pozbawionych pasm od dwutlenku węgla oraz wody obecnej w powietrzu, które są trudne do całkowitego zniwelowania w tradycyjnych systemach.



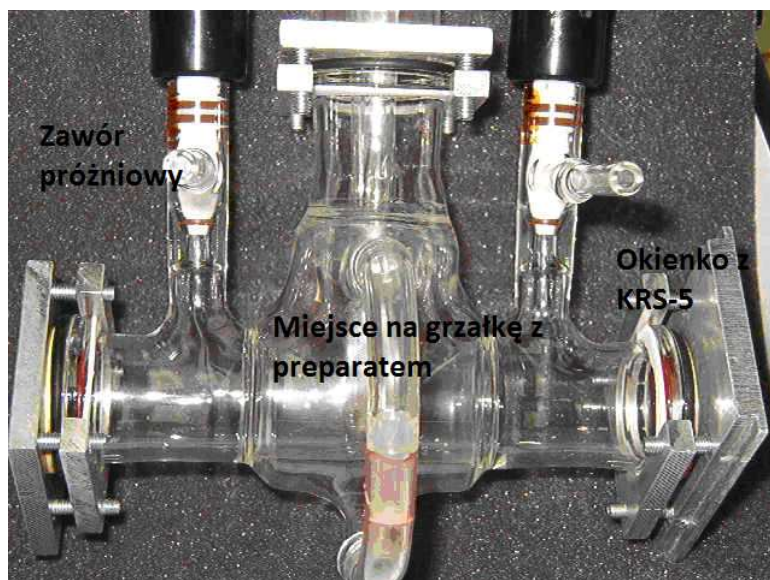
Rysunek 38. Grzałka złożona od środka, zamontowana na stoliku do metalowej kuwety i umieszczona w spektrometrze IR. W środku grzałki znajduje się cienki film żelowy.

3.5.3. Procedura adsorpcji cząsteczki sondy (pirydyny)

Badania przeprowadzono w specjalnie skonstruowanej kuwecie (**Rys.39**), która umożliwiała bezpieczną obróbkę preparatu w kontrolowanej temperaturze oraz próżni.

Po podłączeniu medium chłodzącego i układu regulacji temperatury oraz zamocowaniu grzałki ze złotą z umieszczoną próbką, kuwetę z okienkami KRS-5 podłączono do pompy próżniowej. Do badań użyto preparatów poddanych wcześniejszej kalcynacji w temperaturze 500⁰C przez 5 godzin w atmosferze tlenu. Po odgazowaniu preparatu (30 minut: 5x10⁻¹ mbar; temperatura pokojowa) wykonywano widmo bazowe.

Następnie kuwetę połączono z układem saturującym i prowadzono proces adsorpcji cząsteczki sondy (w temperaturze otoczenia), na powierzchni znajdującego się wewnątrz kuwety preparatu.



Rysunek 39. Kuweta do badań IR po adsorpcji pirydyny

Na podstawie przeprowadzonych wcześniej testów w grupie badawczej profesora Kirszensztejna stwierdzono, że 10 minutowa ekspozycja filmu prowadzi do całkowitej saturacji powierzchni. W kuwecie podczas saturacji powierzchni znajdowało się $1,5 \times 10^{-3}$ mola pirydyny w postaci par. Po zakończeniu procesu adsorpcji kuwetę ponownie odgazowano przy pomocy próżni, ogrzewając próbkę do temperatury 150°C z gradientem temperatury $10^{\circ}/\text{min}$. Po upływie 60 minut układ chłodzono do temperatury pokojowej i rejestrowano widmo FT-IR preparatów z zaadsorbowaną pirydyną.

3.6. Mikroskopia elektronowa

Badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Konfokalnej (Wydział Biologii, UAM, Poznań) na mikroskopie TEM JEOL 200 CX firmy *Jeol*. Fotografie zostały wykonane przy linii skali wynoszącej od 100-500 nm. Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przeprowadzono na mikroskopie firmy *Phillips* 515 SEM. Zdjęcia wykonano stosując linie skali od 1-10 μm . Obróbkę oraz analizę obrazu wykonano za pomocą programu ImageJ.

3.7. Badania metodą spektroskopii MAS/NMR

Badania spektroskopii NMR ciała stałego były prowadzone na aparacie Varian 400 MHz z sondą umożliwiającą rejestrację widm ciała stałego: T3 NB HX Double Resonance MAS - 1H-19F/31P-15N z maksymalną rotacją próbki do 18 kHz. Wykonano widma ^{29}Si MAS/NMR. Jako oprogramowania do pracy z wynikami użyto GSim. Badaniom tym poddano serie otrzymanych układów poddanych wcześniejszej kalcynacji w tlenie.

V OPRACOWANIE WYNIKÓW

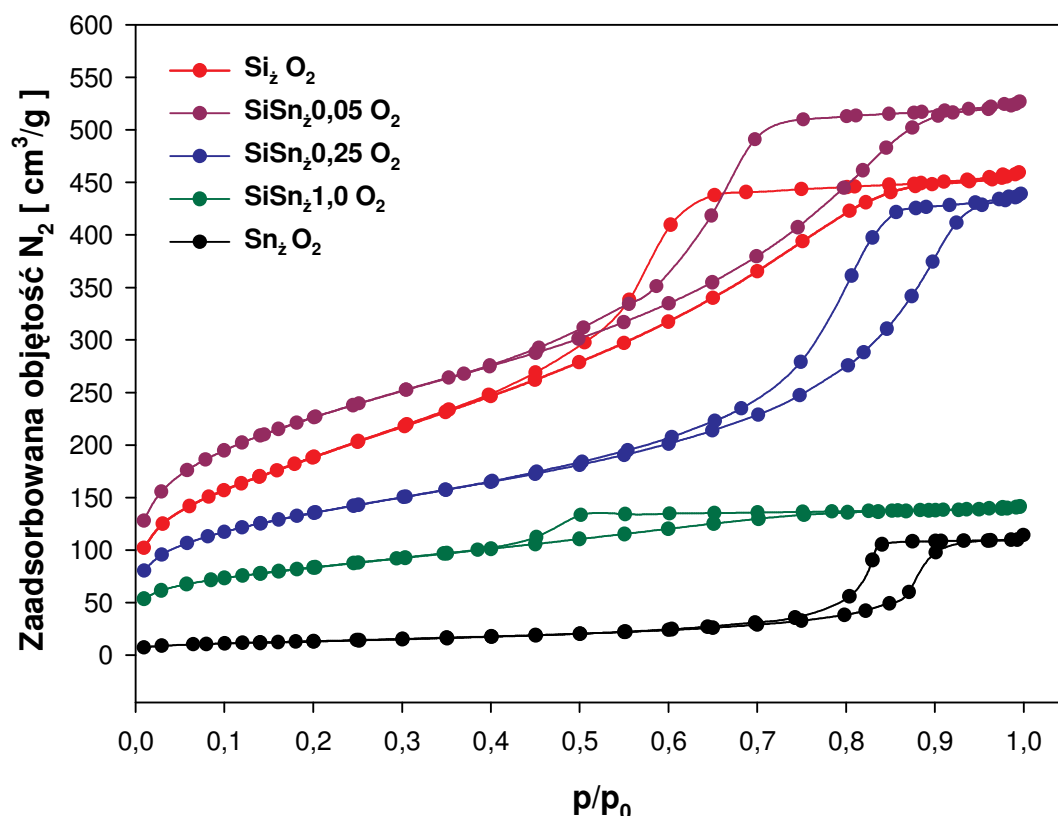
„Chemik, który nie złożyłby przysięgi gwarantującej autentyczność i dokładność jego pracy, nie powinien nigdy ogłaszać swych wyników, gdyby bowiem tak zrobił, przyniosłoby to szkodę nie tylko jemu, ale także całej nauce.”

Carl Remigius Fresenius, XIX wiek

1. Analiza tekstualna

Pierwszym wskaźnikiem przydatności otrzymanych układów żelowych do aplikacji katalitycznych było określenie ich struktury porowatej.

Uzyskane na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji par azotu izotermy wskazują na otrzymanie materiałów o charakterze mezoporowatym. Są to w większości przypadków izotermy typu IV z pętlą histerezy H2 (według klasyfikacji IUPAC), która może wskazywać na obecność porów w kształcie „butelki do atramentu” lub w kształcie cylindrycznym (Rys.40). Jedynie w przypadku preparatu $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$ mamy izotermę mieszaną: izoterma typu I i IV. Izoterma typu I jest charakterystyczna dla mikroporowatych ciał stałych. Otrzymane układy dwuskładnikowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą w zakresie od ok. 800-300 m^2/g . Niewielki dodatek składnika cynowego (preparat $\text{SiSn}_z0,05 \text{ O}_2$ i $\text{SiSn}_z0,1 \text{ O}_2$) powoduje wyraźne zwiększenie powierzchni właściwej w porównaniu z czystym żelem SiO_2 . Począwszy od układu, w którym stosunek składnika krzemowego do cynowego wynosi 1:0,25 (Tab. 11), następuje spadek powierzchni właściwej poszczególnych preparatów, ale nadal jest ona dużo większa niż powierzchnia czystego żelu SnO_2 .



Rysunek 40. Izotermy adsorpcji i desorpcji wybranych preparatów żelowych

Tabela 11. Dane tekstualne dla preparatów zol-żel układu binarnego SiO₂-SnO₂ po ich kalcynacji w atmosferze tlenu

Symbol próbki	S _{BET} [m ² /g]	S _{Langm} [m ² /g]	V _{całkowita porów} [cm ³ /g]	Całkowita pow. właściwa [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]
Si _z O ₂	687,5	957,9	0,657	599,3	4,09
SiSn _z 0,05 O ₂	814,4	1121,7	0,681	538,3	3,97
SiSn _z 0,1 O ₂	701,5	986,5	0,635	465,7	3,82
SiSn _z 0,25 O ₂	485,1	667,1	0,599	329,6	5,52
SiSn _z 0,5 O ₂	351,7	488,9	0,417	318,1	4,93
SiSn _z 1,0 O ₂	295,6	403,8	0,158	173,7	2,92
Sn _z O ₂	35,2	46,2	0,125	40,4	13,44

- Z gałęzi adsorpcyjnej izotermy

Położenie i kształt krzywej rozkładu wielkości porów zależy od tego czy do obliczenia wybierzemy absorpcyjną czy desorpcyjną część izotermy [204]. Wcześniejsze prace opierały się głównie na gałęzi desorpcyjnej, jednak od kiedy Everett i Haynes [205-207] dowiedli, że na gałąź desorpcyjną mogą wywierać wpływ efekty blokowania porów, które prowadzą do przesunięcia obliczonej krzywej w kierunku porów o mniejszych rozmiarach zaczęto wybierać gałąź adsorpcji.

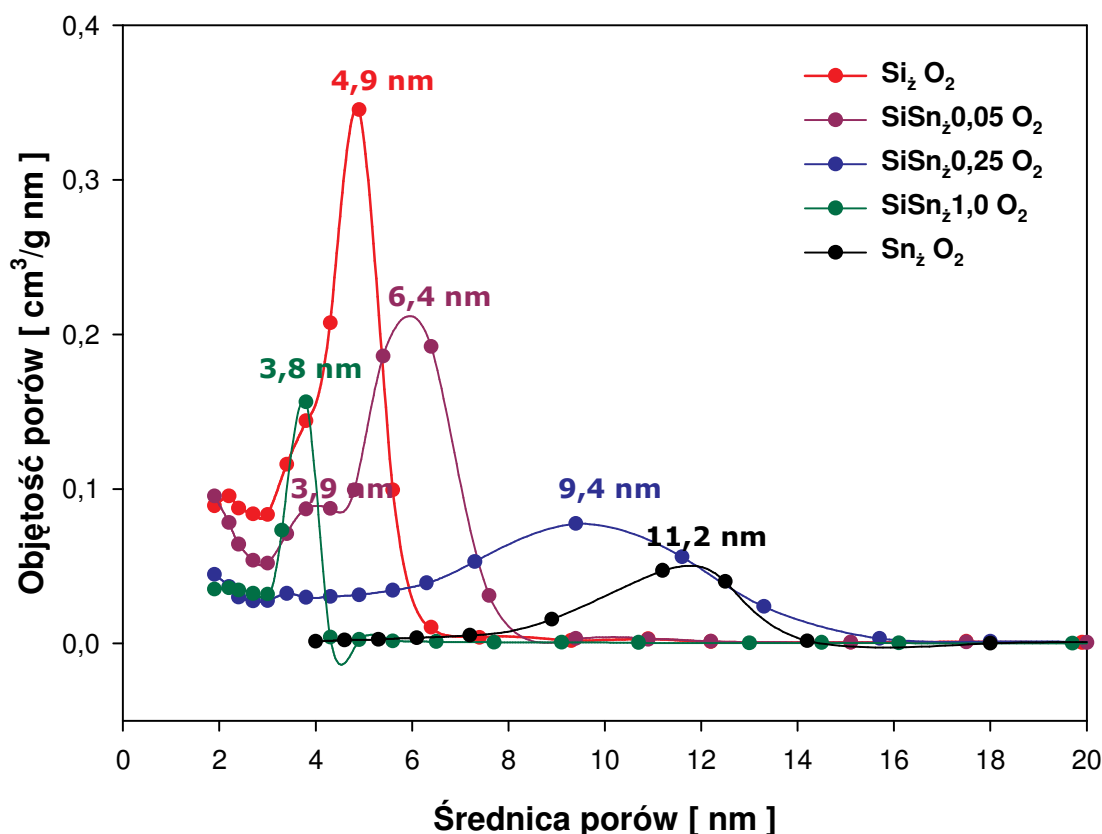
W przedstawionych danych teksturalnych przez pojęcia „rozmiar” i „wielkość” porów rozumiano ich średnicę ($d=2r$).

Analiza rozkładu objętości porów dla czystego żelu SiO₂ (preparat Si_z O₂) w funkcji ich średnic wskazuje na modalną dystrybucję porów z porami o rozmiarach od 3 do 6 nm (**Rys.41**). W zakresie tym obserwuje się dominację porów o rozmiarze 4,9 nm. Wprowadzenie niewielkiego dodatku składnika cynowego (preparat SiSn_z0,05 O₂) manifestuje się poszerzeniem tego zakresu związanego z pojawieniem się porów o większym wymiarze (do 8 nm). Porami dominującymi w tym obszarze są pory o średnicy około 6,4 nm. Warto zauważyć, że zmiana ta nie prowadzi jednak do wyraźnej różnicy całkowitej objętości porów. Generalnie, zostaje zachowana monodispersyjna dystrybucja porów.

Trend przesunięcia udziału porów o większej średnicy jest kontynuowany dla kolejnych układów z większą ilością składnika cynowego w binarnym, żelowym układzie tlenkowym. Przykładowo, dla preparatu SiSn_z0,25 O₂ maksimum występuje przy wartości 9,4 nm, co może być związane z udziałem porów występujących w czystym żelu cynowym. Wzrost ilości składnika modyfikującego matrycę żelu SiO₂, prowadzi do sukcesywnego obniżenia objętości porów, aczkolwiek dla preparatu SiSn_z0,25 O₂ zmiana ta nie jest jeszcze

znacząca, tak jak jest to widoczne dla preparatów z większym udziałem składnika cynowego. Dla grupy preparatów ($\text{SiSn}_{z0,5} \text{O}_2$ i $\text{SiSn}_{z1,0} \text{O}_2$) obserwuje się wyraźną tendencję zmniejszenia objętości porów w odniesieniu do $\text{Si}_z \text{O}_2$. Finalnie, dla preparatu $\text{SiSn}_{z1,0} \text{O}_2$ nie obserwuje się już obecności porów o średnicach powyżej 6 nm, a dominującą grupę stanowią pory o średnicach od 3-4 nm (z maksimum dla 3,8 nm).

We wszystkich przypadkach uzyskujemy według klasyfikacji IUPAC mezopory czyli pory mające średnicę większą niż 2 nm, ale mniejszą niż 50 nm.



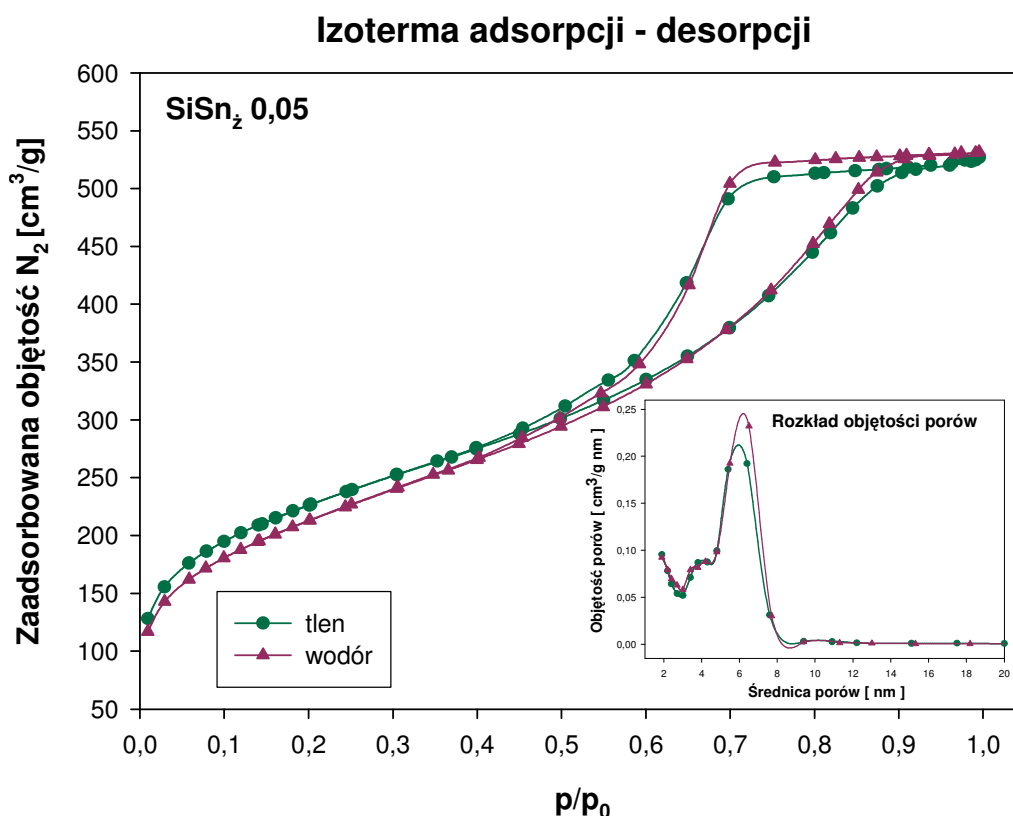
Rysunek 41. Dystrybucja objętości porów wybranych układów żelowych

Mając na uwadze fakt, że katalizator metaliczny na bazie powyższych nośników, może być stosowany w warunkach procesu reformingu należało zbadać również wpływ warunków redukcyjnych na zmiany parametrów teksturalnych tej serii układów nośnikowych. Dodatkowym motywem wykonania tych badań był fakt obserwowania fazy metalicznej cyny na dyfraktogramach powyższych układów po ich obróbce w atmosferze redukcyjnej.

W celu oszacowania zmian dokonano analizy teksturalnej preparatów poddanych uprzednio obróbce w warunkach zbliżonych do warunków procesu reformingu, tzn. wygrzewaniu w temperaturze 500⁰C w atmosferze wodoru.

Zgodnie z oczekiwaniem, w przypadku binarnego układu żelowego $\text{SiSn}_{z0,05} \text{H}_2$ z najmniejszą ilością składnika cynowego wygrzewanego w atmosferze redukcyjnej nie

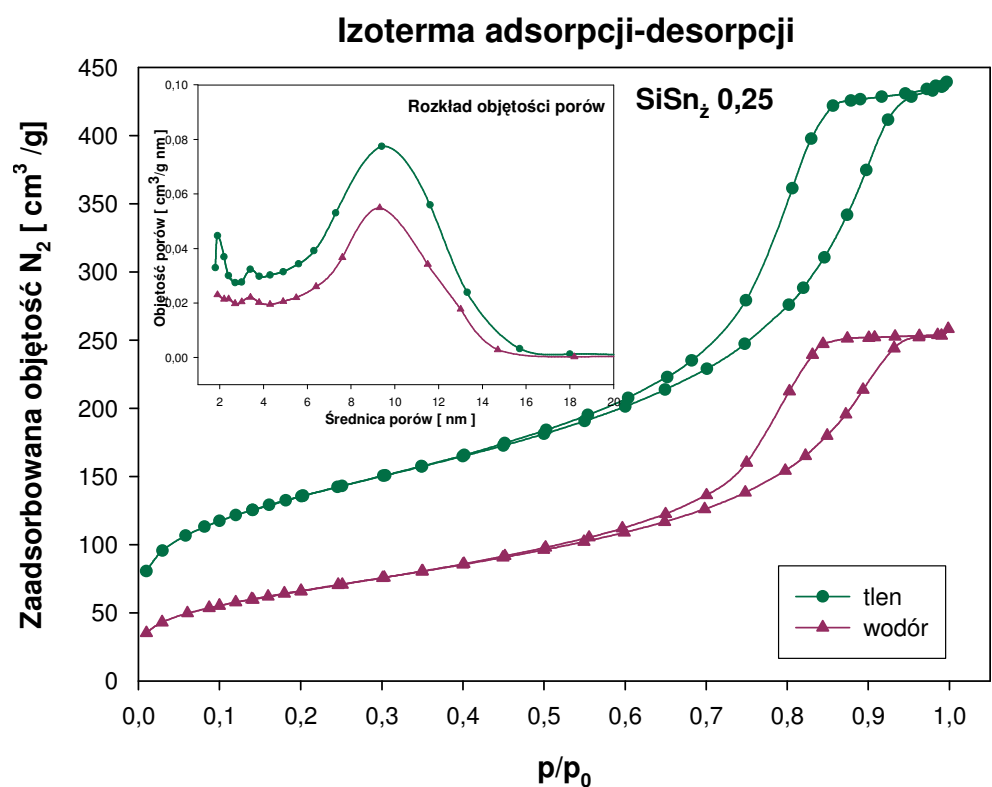
zaobserwowano wyraźnych różnic zarówno w powierzchni właściwej, jak i objętości oraz średnicy porów w porównaniu z tym samym preparatem kalcynowanym w atmosferze utleniającej. Oznacza to, że w przypadku niewielkich stężeń składnika cynowego w matrycy krzemionki, atmosfera redukcyjna nie prowadzi do załamania się tekstury binarnego układu spowodowanego redukcją do metalicznej cyny (**Rys.42**).



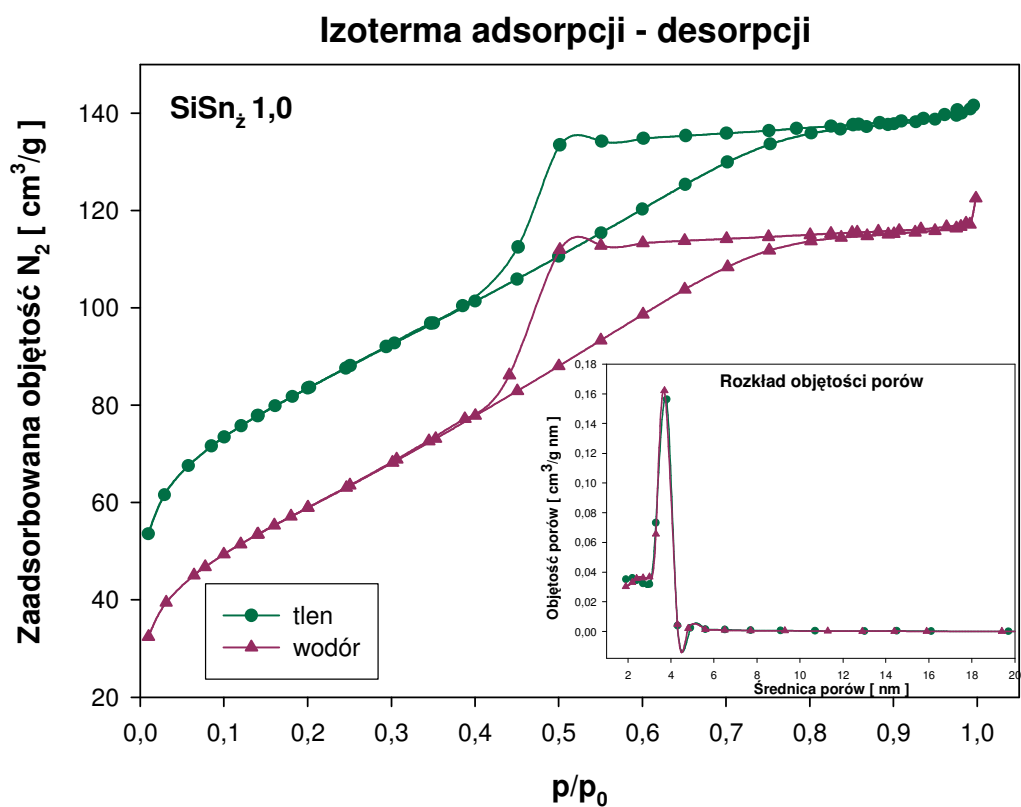
Rysunek 42. Zmiany teksturalne układu $\text{SiSn}_2 0,05$ po wygrzewaniu w atmosferze H_2

Jedynie w przypadku preparatu $\text{SiSn}_2 0,25$ powierzchnia właściwa po jego redukcji w wodorze zmalała dwukrotnie (z 485 do 242 m^2/g) w porównaniu z tym samym układem po wygrzewaniu w tlenie. Nastąpił także spadek całkowitej objętości porów z 0,599 nm do 0,382 nm (**Rys.43**). Biorąc pod uwagę, że dystrybucja wielkości porów w warunkach utleniających i redukcyjnych jest bardzo podobna można przypuszczać, że obniżenie całkowitej objętości porów jest konsekwencją zmniejszenia ich ilości, które z kolei może być wynikiem ich wypełnienia przez metaliczną cynę.

Analizując wyniki teksturalne preparatu $\text{SiSn}_2 1,0 \text{ H}_2$ oraz $\text{SiSn}_2 0,5 \text{ H}_2$ dochodzimy do wniosku, że zarówno powierzchnia właściwa, jak i średnica porów oraz ich objętość są podobne jak w przypadku tych preparatów po ich kalcynacji w tlenie. Trudno jest określić dlaczego dla układów z największą ilością składnika cynowego te zmiany nie są tak duże, jak można byłoby oczekiwać na podstawie omówionych w dalszej części pracy badań XRD.



Rysunek 43. Zmiany teksturalne układu SiSn₂0,25 po wygrzewaniu w atmosferze H₂



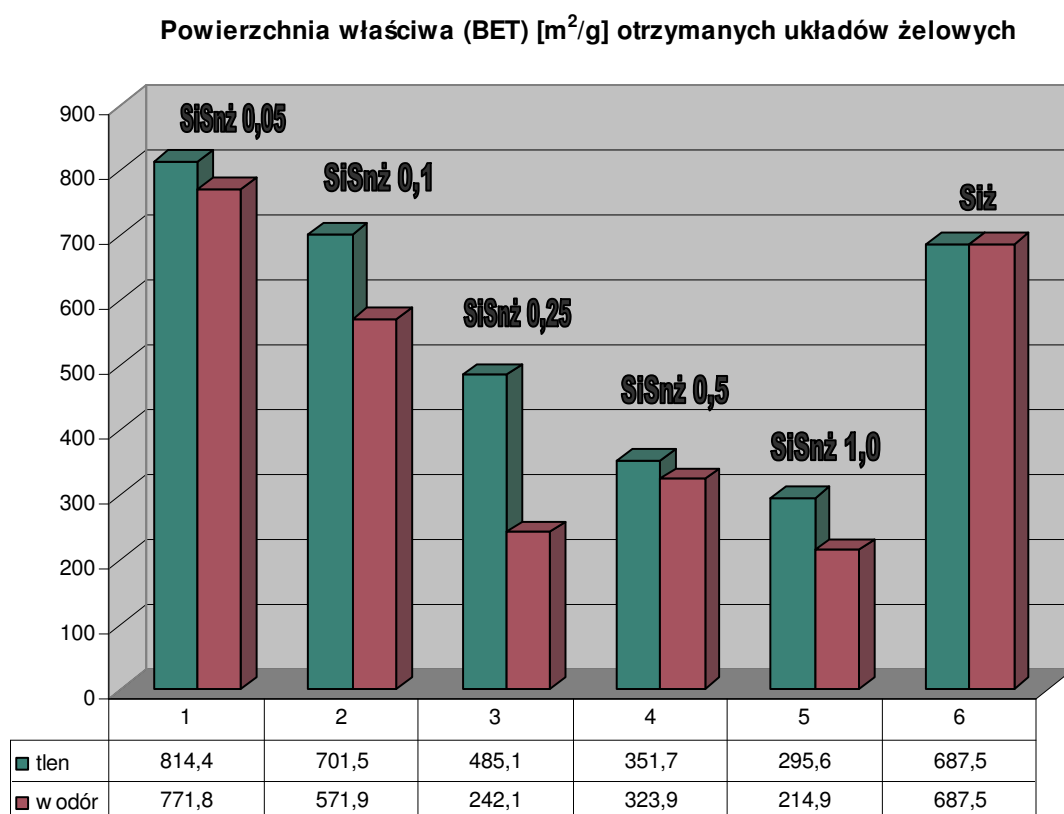
Rysunek 44. Zmiany teksturalne układu SiSn₂1,0 po wygrzewaniu w atmosferze H₂

Tabela 12. Dane teksturalne dla preparatów zol-żel układu binarnego SiO₂-SnO₂ po ich wygrzewaniu w atmosferze wodoru

Symbol próbki	S _{BET} [m ² /g]	S _{Langm} [m ² /g]	V _{całkowita porów} [cm ³ /g]	Całkowita pow. właściwa [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]
Si ₂ H ₂	687,5	957,9	0,657	599,3	4,09
SiSn _z 0,05 H ₂	771,8	1067,9	0,723	575,1	4,25
SiSn _z 0,1 H ₂	571,9	796,5	0,558	461,6	4,52
SiSn _z 0,25 H ₂	242,1	338,4	0,382	210,1	6,48
SiSn _z 0,5 H ₂	323,9	457,1	0,406	299,9	5,11
SiSn _z 1,0 H ₂	214,9	300,0	0,168	178,7	3,35

- Z gałęzi adsorpcyjnej izotermy

Przebieg zmian powierzchni właściwej tlenkowych binarnych układów żelowych przedstawiony jest na **Rys.45**.



Rysunek 45. Porównanie powierzchni właściwych preparatów SiO₂-SnO₂ po ich kalcynacji w tlenie i redukcji w wodorze

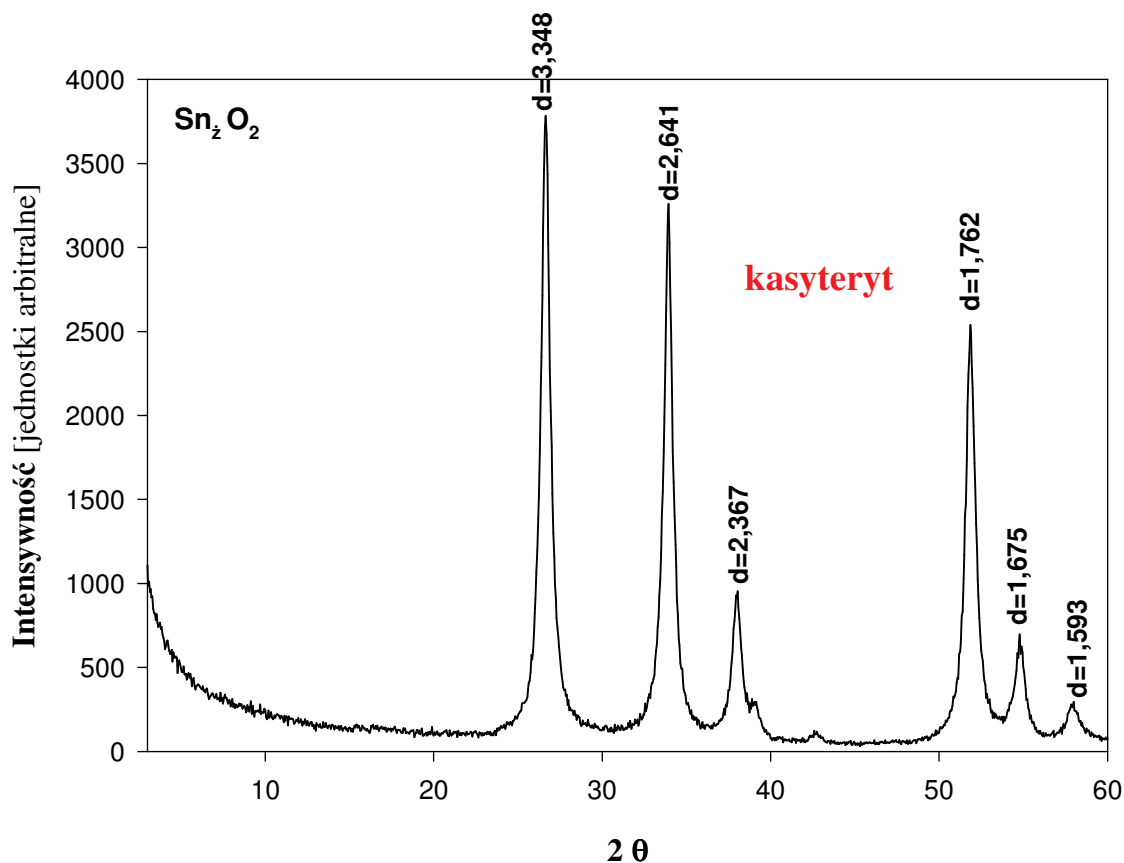
Podobnie jak dla analogicznych układów żelowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, jak i też $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ wygrzewanych w atmosferze utleniającej, zauważalny jest wzrost powierzchni właściwej w odniesieniu do podstawowego składnika kompozycji (odpowiednio Al_2O_3 czy SiO_2 w moim przypadku) przy wprowadzeniu niewielkich ilości drugiego składnika (SnO_2) – układ $\text{SiSn}_{z0,05} \text{O}_2$ i $\text{SiSn}_{z0,1} \text{O}_2$. Dalszy wzrost udziału składnika cynowego w układach $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ prowadzi do obniżenia powierzchni właściwej, tym niemniej nawet dla układu zawierającego równoważne ilości molowe obu składników powierzchnia jest prawie dziesięciokrotnie wyższa niż dla czystego żelu cynowego. W odróżnieniu, w przypadku analogicznego układu żelowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ powierzchnia właściwa preparatów pozostawała na niezmiennym poziomie bez względu na ilość modyfikującego składnika cynowego. Wydaje się, że w przypadku układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ składnik cynowy jest w większym stopniu rozłożony w matrycy Al_2O_3 i jest jednocześnie silniej wiązany w sieci żelu. Potwierdzeniem tego faktu były rezultaty badań rentgenostrukturalnych układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ po ich termicznej obróbce (800°C) w atmosferze H_2 , gdzie nawet dla układu z maksymalną ilością składnika cynowego ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2 = 1:1$) nie obserwowano redukcji do fazy metalicznej. Rezultaty związane ze zmianami powierzchni właściwej preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ poddanych termoredukcyjnej obróbce sugerują, że proces ten prowadzi do obniżenia powierzchni właściwej układu, co może być związane zarówno z gorszym rozłożeniem składnika cynowego w matrycy SiO_2 (część SnO_2 znajduje się poza siecią żelu, a co zatem idzie jest formą łatwiej redukowalną), jak i potencjalnie słabszymi wiązaniami sieci żelowej, co potwierdzają badania rentgenostrukturalne zamieszczone w dalszej części niniejszej dysertacji.

Badania teksturalne były prowadzone dla dwóch serii układów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, otrzymanych według tej samej procedury, ale w różnym czasie. Warty podkreślenia jest fakt, że wyniki teksturalne analogicznych preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ były prawie identyczne. Wskazuje to na powtarzalność opracowanej przeze mnie metody preparatywnej. Wyniki otrzymane dla pierwszej serii preparatów zamieszczono w publikacji mojego współautorstwa: P.Kirszensztejn, **A.Kawałko**, A.Tolińska, R.Przekop w *Journal Porous Materials* (2011) 18: 241–249 pod tytułem “*Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ gels in water free conditions*”.

2. Analiza rentgenostrukturalna

W celu określenia struktury fazowej otrzymanych nośników przeprowadzono badania rentgenostrukturalne z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej.

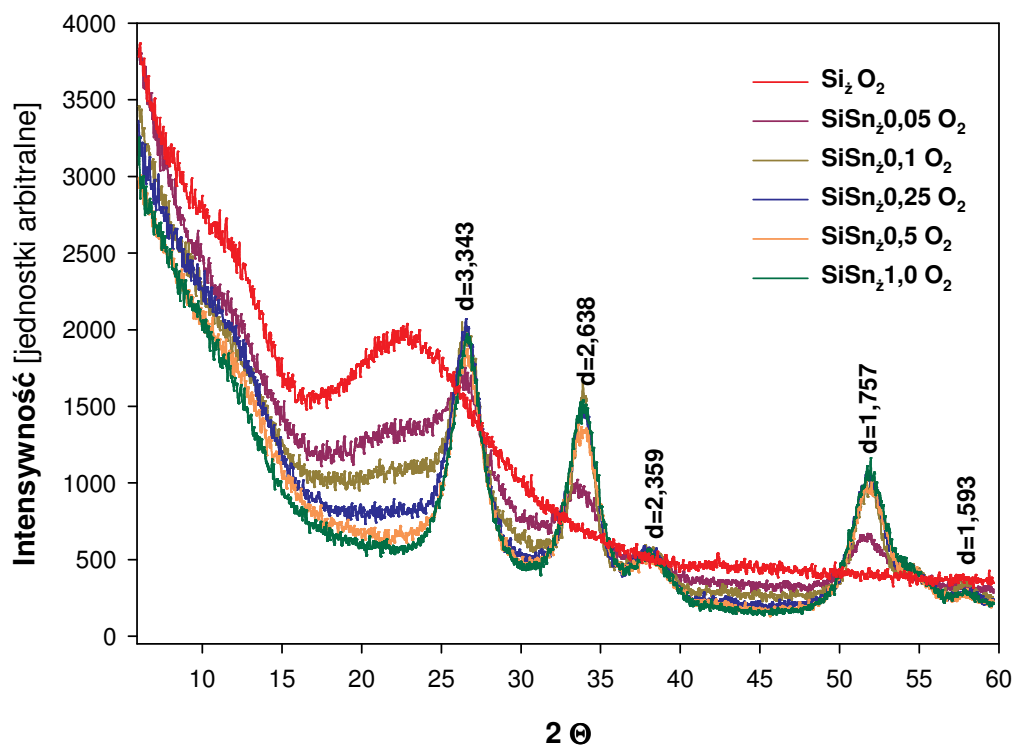
W przypadku czystego żelu cynowego widmo dyfrakcyjne jest zgodne ze skatalogowanym w bazie PDF 2 (Powder Diffraction File) dyfraktogramem kasyterytu (faza krystaliczna SnO_2 -struktura typu rutylu) o numerze karty 41-1445. Piki są intensywne i dobrze rozdzielone (**Rys.46**).



Rysunek 46. Dyfraktogram czystego żelu SnO_2 (preparat Sn_2O_2) kalcynowanego w tlenie

Tak jak przewidywano wyniki badań rentgenowskich ujawniły amorficzną naturę czystego żelu SiO_2 . Dyfraktogram ten charakteryzuje się pojedynczym szerokim maksimum, wskazując na bezpostaciowy charakter czystego żelu krzemionkowego. Wprowadzenie składnika SnO_2 do struktury żelu SiO_2 prowadzi do pojawienia się nowych refleksów pochodzących od fazy kasyterytu. Są one jednak mało intensywne i szerokie, co wskazuje na obecność bardzo małych krystalitów (**Rys.47**). Stosując równanie Scherrer'a wyliczono średnie rozmiary cząstek SnO_2 wszystkich badanych, dwuskładnikowych układów. Wyniki pokazują, że mieszczą się one w przedziale 3-6 nm.

Brak refleksów od innych faz krystalicznych oznacza, że w kompozycie $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nie zachodzi bezpośrednia reakcja między tymi składnikami. Nie tworzą się np. krystaliczne krzemiany cyny. Okazuje się, że układy tlenkowe $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nie składają się z przypadkowych szeregów połączonych ze sobą jednostek $\{\text{SnO}_6\}$ i $\{\text{SiO}_4\}$, lecz raczej z oddzielnych pierwotnych cząstek każdego ze składników.



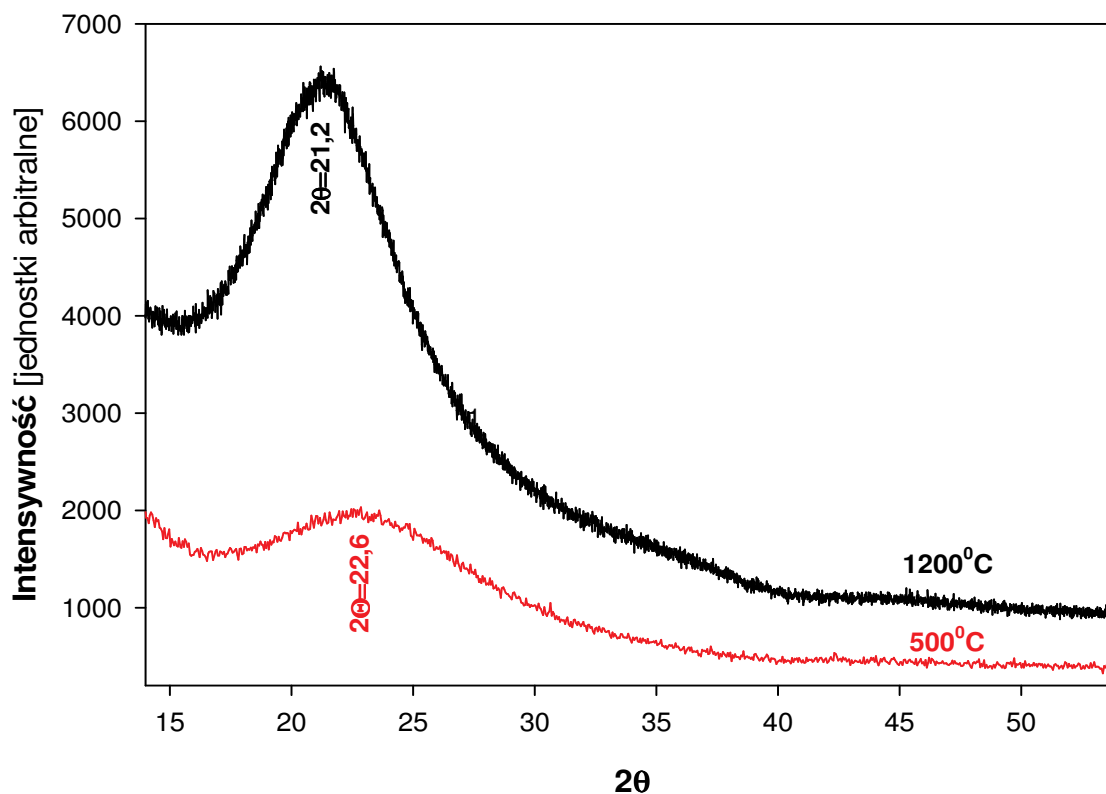
Rysunek 47. Dyfraktogramy preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ po kalcynacji w tlenie

Za pomocą programu TOPAS 4.2. obliczono stopień krystaliczności preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Wraz ze wzrostem ilości składnika cynowego wzrasta krystaliczność preparatów, gdyż coraz mocniej wykształca się faza SnO_2 (kasyteryt) tworzącą się na zewnątrz sieci żeluz (Tab.13).

Tabela 13. Krystaliczność/amorficzność preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ po kalcynacji w tlenie

<i>Preparat</i>	<i>Krystaliczność [%]</i>	<i>Amorficzność [%]</i>
Si_2O_2	0	100
$\text{SiSn}_20,05\text{O}_2$	60,7	39,3
$\text{SiSn}_20,1\text{O}_2$	67,3	32,7
$\text{SiSn}_20,25\text{O}_2$	86,0	14,0
$\text{SiSn}_20,5\text{O}_2$	87,5	12,5
$\text{SiSn}_21,0\text{O}_2$	88,2	11,8

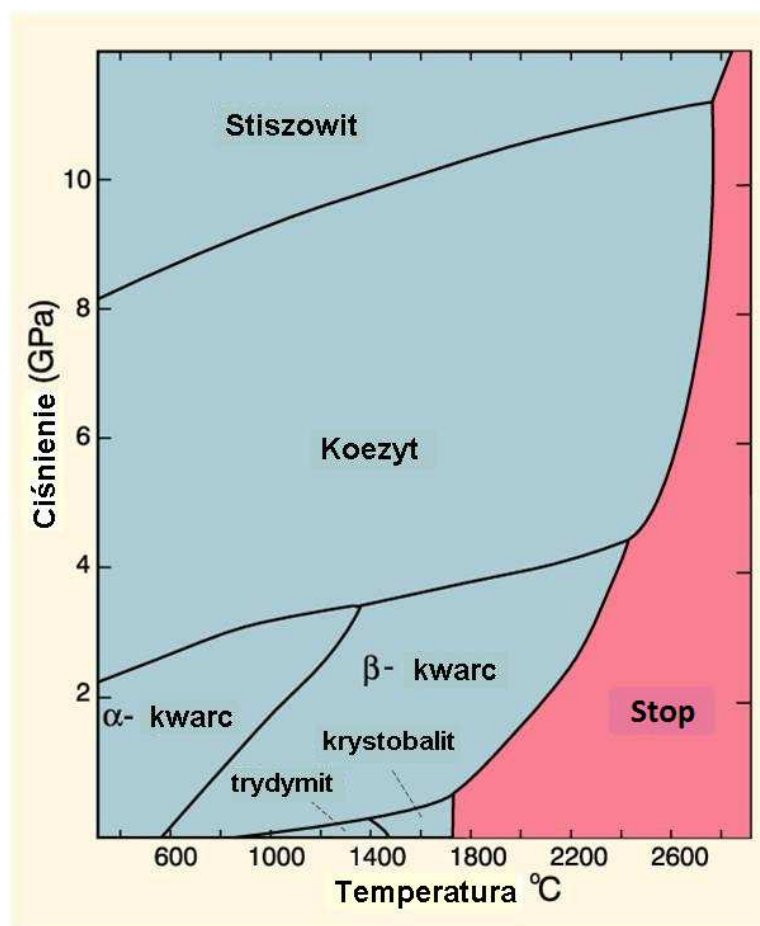
Żel SiO₂



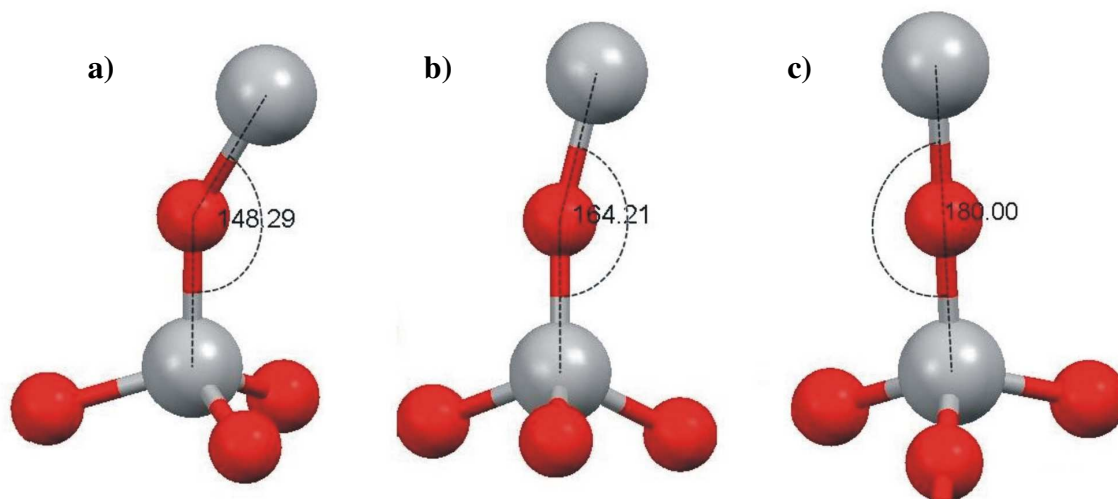
Rysunek 48. Wykres porównawczy żelu SiO₂ kalcynowanego w 500⁰C oraz w 1200⁰C

Na **Rys.48.** przedstawiono dyfraktogramy żelu krzemionkowego wygrzewanego w atmosferze tlenu, w temperaturze 500⁰C i 1200⁰C. Widać na nich, że po obróbce wysokotemperaturowej (1200⁰C) preparat Si_z O₂ jest nadal amorficzny. Różnice pojawiły się między kątami i długościami wiązań Si-O-Si i O-Si-O, o czym świadczą różne wartości kątów 2θ. Wielu autorów [221-222] zauważyło zależność między przesunięciem szerokiego pasma na dyfraktogramie amorficznego SiO₂ spowodowanym obróbką termiczną a zmianami strukturalnymi w sieci SiO₂. Oznacza to, że w przypadku preparatu Si_z O₂ 1200⁰C mamy inne ułożenie tetraedrów SiO₄ względem siebie. Wraz ze wzrostem temperatury kąt Si-O-Si dąży do wartości 180° (**Rys.50**). Według literatury [223] amorficzna krzemionka wygrzewana do temperatury 600⁰C ma strukturę podobną do kwarcu a powyżej 600⁰C do krystobalitu. Warto zauważyć, że jest to niezgodne z diagramem fazowym krzemionki (**Rys.49**).

Zgodnie z diagramem fazowym SiO₂ preparat Si_z O₂ wygrzewany w temperaturze 500⁰C może mieć strukturę zbliżoną do α-kwarcu a preparat Si_z O₂ 1200⁰C pseudostrukturę trydymitu.



Rysunek 49. Diagram fazowy SiO₂




Rysunek 50. Wartości kąta Si-O-Si w wysokotemperaturowym a) kwarcu, b) trydymicie, c) krystobalicie

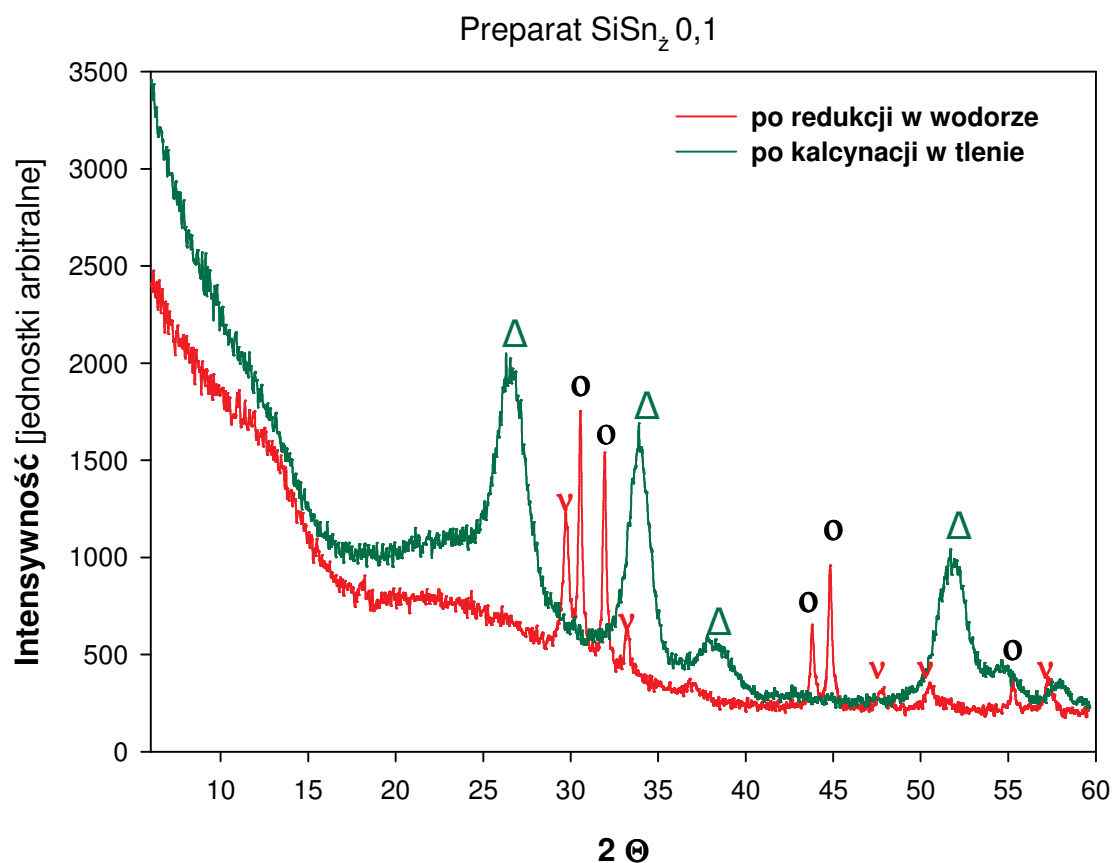
Zaskakujące okazały się wyniki XRD dla preparatu $\text{SiSn}_{z1,0}$ po redukcji w H_2 w temperaturze 500°C (**Rys.54**). Mając bowiem na uwadze łatwość z jaką dwutlenek cyny ulega redukcji w przypadku pozostałych preparatów wygrzewanych w wodorze, spodziewaliśmy się głównie otrzymać metaliczną cynę, a pojawiły się również refleksy pochodzące od kasyterytu (SnO_2) i od SnO . Najwidoczniej część cząsteczek dwutlenku cyny w tym preparacie została mocno „zamknięta” w mezoporowatej krzemionce. Silniejsze usieciowanie tego układu powoduje, że SnO_2 jest trudniej redukowalny. W przypadku układu $\text{SiSn}_{z1,0}$ H_2 refleksy pochodzące od kasyterytu znajdują się w tym samym miejscu, co po kalcynacji tego preparatu w tlenie. Zmieniła się natomiast ich intensywność oraz szerokość połówkowa, a co za tym idzie rozmiary krystalitów SnO_2 . Po zastosowaniu gazu redukującego są one dużo większe i mieszczą się w przedziale od 53 do 69 nm.

Natomiast w przypadku preparatów $\text{SiSn}_{z0,1}$, $\text{SiSn}_{z0,25}$ oraz $\text{SiSn}_{z0,5}$ po ich redukcji w wodorze (**Rys.51-53**) mamy tylko dwie fazy: SnO i metaliczną cynę. Brak jest refleksów od kasyterytu. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić dlaczego tak jest, ale można przyjąć, że skoro w tych preparatach dwutlenku cyny będącego składnikiem redukowalnym jest mniej niż w preparacie $\text{SiSn}_{z1,0}$, to łatwiej ulega on redukcji do tlenku cyny i metalicznej cyny.

Warto zauważyć, że w przypadku serii układów żelowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ otrzymanych w grupie badawczej prof. Kirszensztejna po ich wygrzewaniu w atmosferze wodoru nie następowała redukcja do metalicznej cyny. Układy te charakteryzowały się silniejszym usieciowaniem, nie nastąpiło zerwanie wiązań w sieci żelu, co miało miejsce w przypadku preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

Tabela 14. Symbolika faz krystalicznych występujących po redukcji preparatów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ w wodorze

<i>Symbol</i>	<i>Faza krystaliczna</i>	<i>Układ krystalograficzny</i>
	SnO_2 (kasyteryt)	tetragonalny
	SnO	tetragonalny
	Sn	tetragonalny



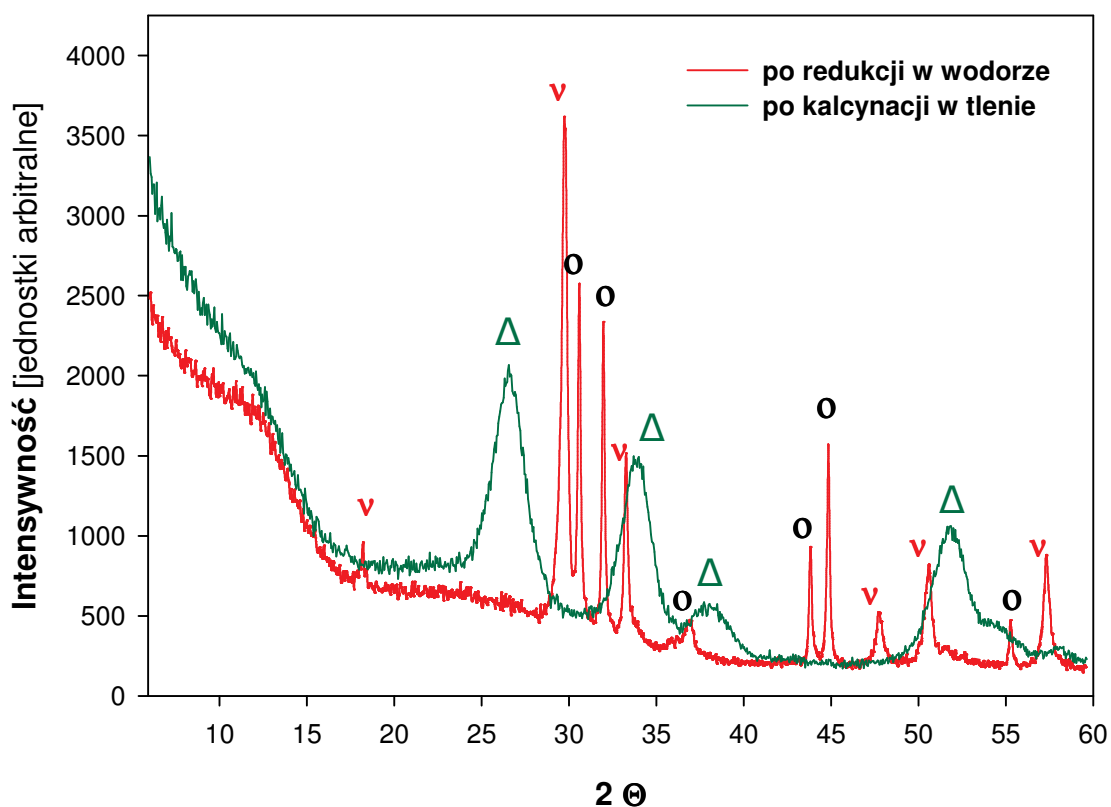
Rysunek 51. Dyfraktogramy preparatu $\text{SiSn}_{z0,1}$ po kalcynacji w O_2 i redukcji w H_2

Tabela 15. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów preparatu $\text{SiSn}_{z0,1}$ H_2 na podstawie położenia oraz szerokości połówkowej refleksów XRD

<i>Preparat $\text{SiSn}_{z0,1}$ H_2</i>				
2θ	Intensywność [%]	d [Å]	Faza	Średni rozmiar krystalitów [nm]
29,7	50,4	3,001	SnO	25,4
30,5	70,1	2,926	Sn	42,6
31,9	60,8	2,800	Sn	40,5
33,1	26,0	2,694	SnO	33,2
43,7	26,8	2,065	Sn	38,9
44,8	38,0	2,018	Sn	37,9
47,8	13,2	1,902	SnO	17,7
50,4	14,2	1,805	SnO	18,1
55,2	14,9	1,660	Sn	37,8
57,2	15,2	1,607	SnO	13,6

Średni rozmiar krystalitów Sn wyliczony na podstawie równania Scherrer'a w przypadku preparatu $\text{SiSn}_{z0,1}$ H_2 zawiera się w przedziale od ok. 37-43 nm, cząstki SnO mają wielkość od ok. 14 nm do 33 nm (**Tab.15**).

Preparat $\text{SiSn}_{2,0,25}$

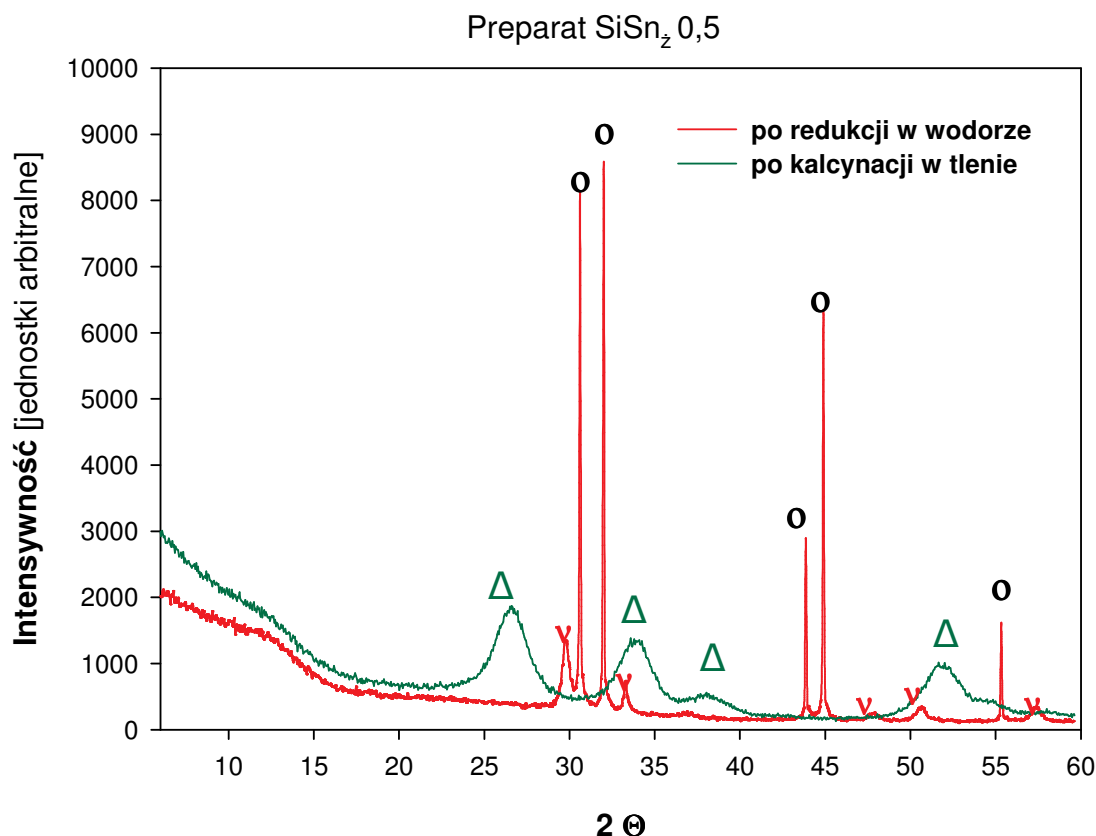


Rysunek 52. Dyfraktogramy preparatu $\text{SiSn}_{2,0,25}$ po kalcynacji w O_2 i redukcji w H_2

Tabela 16. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów preparatu $\text{SiSn}_{2,0,25}$ H_2 na podstawie położenia oraz szerokości połówkowej refleksów XRD

<i>Preparat $\text{SiSn}_{2,0,25}$ H_2</i>				
2Θ	Intensywność [%]	d [Å]	Faza	Średni rozmiar krystalitów [nm]
18,2	26,2	4,843	SnO	46,4
29,8	100	3,001	SnO	23,4
30,6	68,7	2,916	Sn	50,4
32,0	64,8	2,791	Sn	49,7
33,3	42,3	2,689	SnO	37,1
36,9	13,3	2,425	SnO	18,1
43,8	25,2	2,062	Sn	49,7
44,8	43,9	2,019	Sn	49,2
47,7	14,4	1,902	SnO	21,0
50,6	22,9	1,805	SnO	19,9
55,3	13,1	1,659	Sn	46,7
57,3	24,5	1,605	SnO	22,9

Średni rozmiar krystalitów Sn w przypadku preparatu $\text{SiSn}_{2,0,25}$ H_2 wynosi około 50 nm. Cząstki SnO mają wielkość od ok. 20 nm do 46 nm (Tab.16).



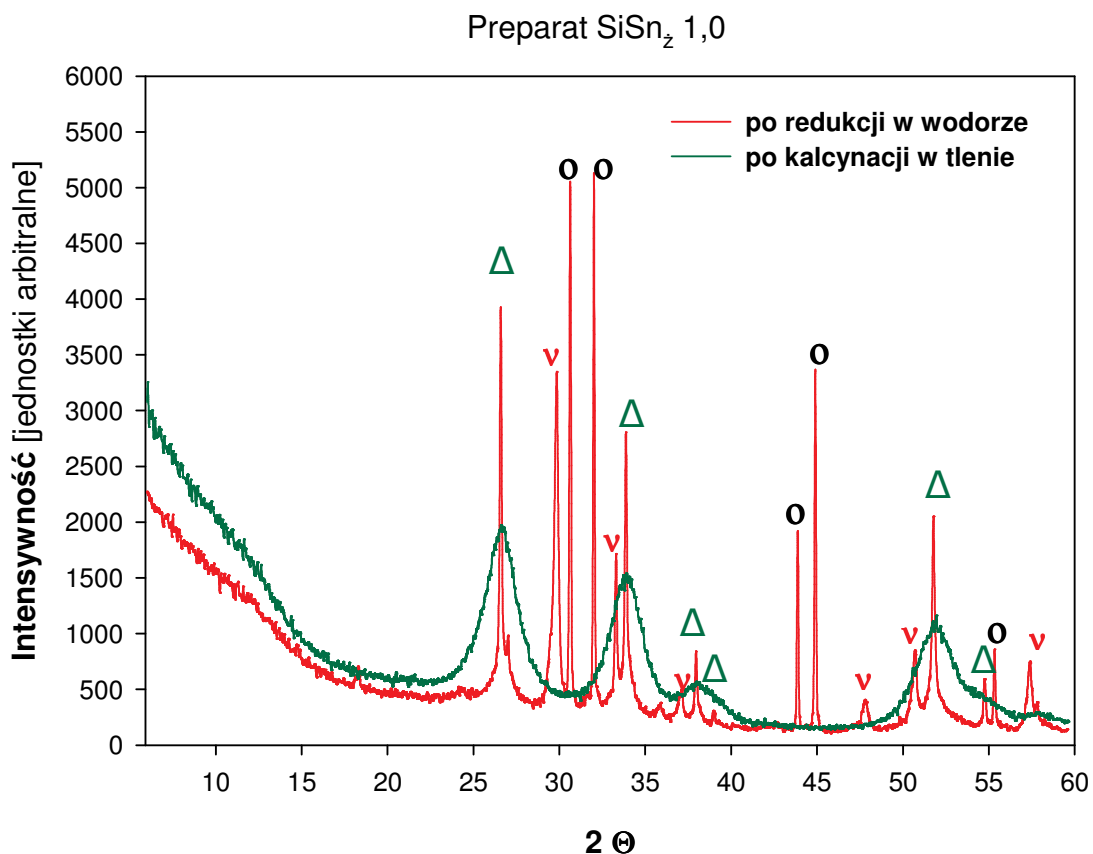
Rysunek 53. Dyfraktogramy preparatu $\text{SiSn}_z 0,5$ po kalcynacji w O_2 i redukcji w H_2

Tabela 17. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów preparatu $\text{SiSn}_z 0,5 \text{ H}_2$ na podstawie położenia oraz szerokości połówkowej refleksów XRD

<i>Preparat $\text{SiSn}_z 0,5 \text{ H}_2$</i>				
2θ	Intensywność [%]	d [Å]	Faza	Średni rozmiar krystalitów [nm]
29,8	15,5	2,999	SnO	18,3
30,6	95,2	2,918	Sn	103,5
31,9	100	2,794	Sn	118,3
33,0	8,2	2,688	SnO	41,7
43,9	31,6	2,064	Sn	108,7
44,9	74,5	2,018	Sn	111,9
47,8	2,8	1,901	SnO	11,6
50,6	4,1	1,801	SnO	16,7
55,3	19,9	1,659	Sn	112,6
57,3	14,2	1,606	SnO	16,7

Średni rozmiar krystalitów Sn w przypadku preparatu $\text{SiSn}_z 0,5 \text{ H}_2$ zawiera się w przedziale 103-118 nm. Cząstki SnO mają wielkość od ok. 12 nm do 42 nm (**Tab.17**).

Średni rozmiar krystalitów Sn w przypadku preparatu $\text{SiSn}_z 1,0 \text{ H}_2$ mieści się w przedziale 80-130 nm. Cząstki SnO mają wielkość od ok. 19 nm do 66 nm. Podobne rozmiary krystalitów ma SnO_2 (19-69 nm) (**Tab.18**).



Rysunek 54. Dyfraktogramy preparatu $\text{SiSn}_z 1,0$ po kalcynacji w O_2 i redukcji w H_2

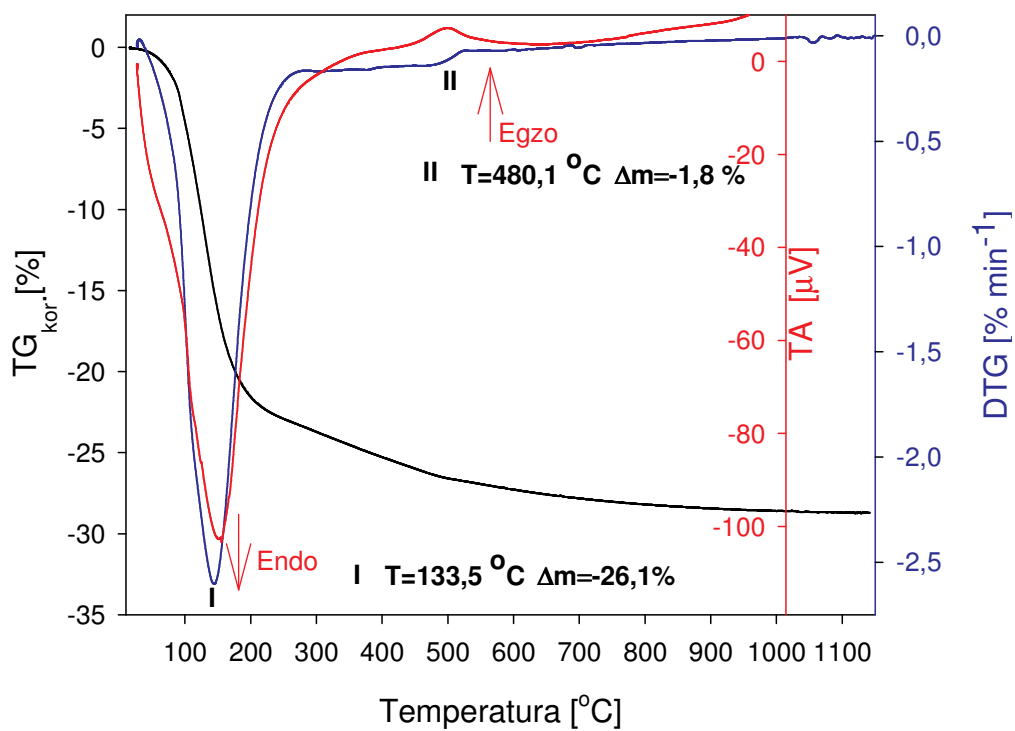
Tabela 18. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów preparatu $\text{SiSn}_z 0,1 \text{ H}_2$ na podstawie położenia oraz szerokości półkowej refleksów XRD

<i>Preparat $\text{SiSn}_z 1,0 \text{ H}_2$</i>				
2 Θ	Intensywność [%]	d [Å]	Faza	Średni rozmiar krystalitów [nm]
26,6	74,7	3,352	SnO_2	69,6
29,9	64,1	2,988	SnO	22,3
30,6	95,7	2,919	Sn	81,4
32,0	100	2,793	Sn	91,8
33,3	33,0	2,685	SnO	66,3
33,9	53,7	2,644	SnO_2	68,4
37,1	9,7	2,421	SnO	19,4
37,9	16,4	2,367	SnO_2	63,7
38,9	5,9	2,309	SnO_2	51,3
43,9	34,3	2,059	Sn	92,5
44,9	65,5	2,016	Sn	89,8
47,8	7,9	1,899	SnO	45,3
50,7	16,6	1,799	SnO	21,0
51,8	39,7	1,765	SnO_2	53,6
54,8	11,2	1,671	SnO_2	19,3
55,3	16,9	1,658	Sn	130,2
57,4	14,5	1,605	SnO	26,6

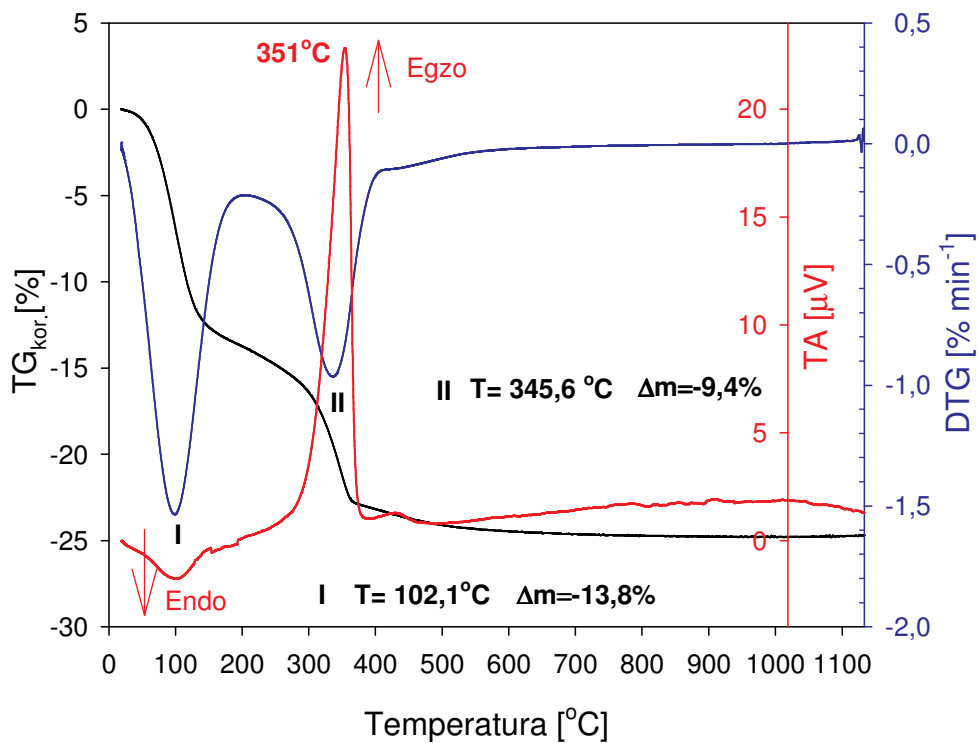
3. Analiza termogravimetryczna

Celem badań termogravimetrycznych było określenie transformacji zachodzących w masie żeli w trakcie ich termicznej obróbki do temperatury 1100⁰C w atmosferze powietrza. Dla wieloskładnikowego żelu, jego proces kurczenia spowodowany czynnikiem temperaturowym może być według prac Brinker'a i współpracowników [136] podzielony ze względu na towarzyszące im ubytki masy na trzy regiony. W przypadku analogicznych układów żelowych (otrzymanych w naszym laboratorium) opartych na tlenku glinu i tlenku cyny i preparowanych w środowisku wodnym ten pierwszy region występujący w temperaturze około 87⁰C związany jest z procesem desorpcji fizycznie adsorbowanej wody oraz z obecnością łatwlotnych pozostałości organicznych [208]. Potwierdza to analiza widma masowego uwalniających się lotnych produktów z powietrznie suchych żeli glinowych, wśród których dominują jony H₂O⁺ (m/z=18) [209]. W przypadku syntetyzowanych w warunkach bezwodnych układów żelowych SiO₂-SnO₂ region ten przesunął się do temperatur o około 40 stopni wyższych i związany jest z usuwaniem zamkniętego w sieci żelu kwasu octowego (**Rys.55**).

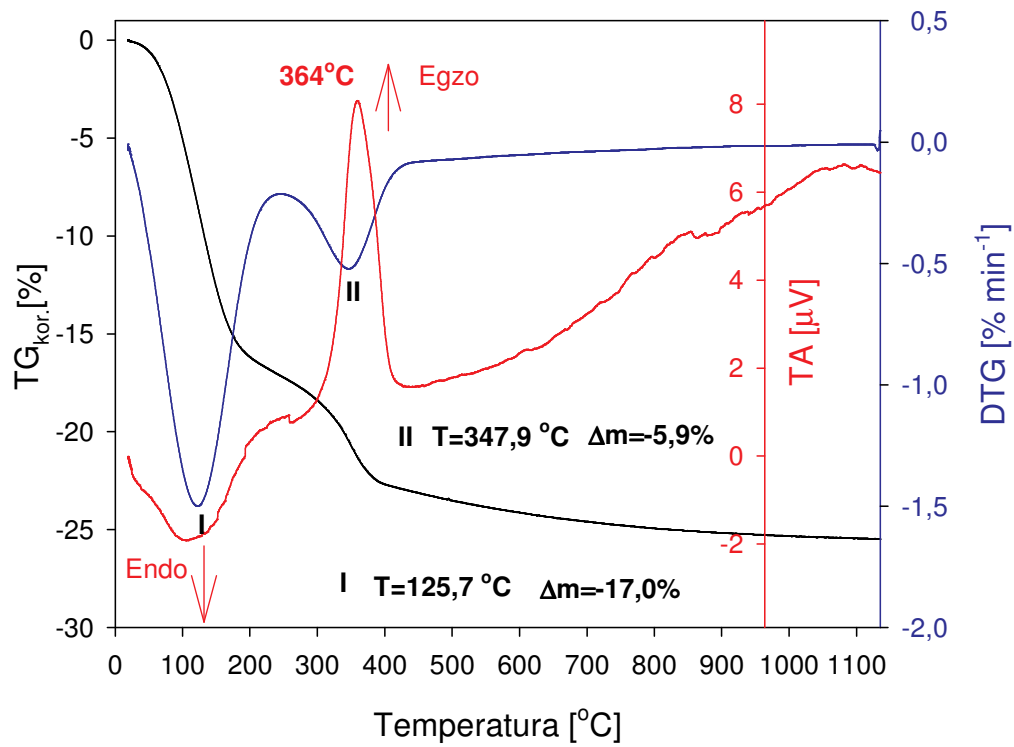
Na widmie masowym odpowiadającym pierwszemu obszarowi temperaturowemu na wykresach TG-DTG, obecne są jony głównie związane z kwasem octowym (m/z=43; 45; 60) oraz octanem etylu (m/z= 43, 61, 45, 29). Jony odpowiedzialne za obecność wody (m/z = 18, jak i m/z =17) są w tym zakresie temperatury eksperymentu TA na poziomie linii bazowej-tła (profil zmian stężenia dla danego fragmentu masowego uzyskany podczas eksperymentu TA bez analizowanego preparatu). Oznacza to, że wybrana metoda preparatywna (synteza w warunkach bezwodnych) prowadzi do uzyskania preparatu nie zawierającego zamkniętej w sieci żelu wody, której obecność związana jest z reakcją estryfikacji. Warto jednak zauważyć, że powyżej temperatury 300⁰C na widmach masowych wszystkich żeli, pojawiają się jony świadczące o uwalnianiu się z żelu cząsteczek wody. Źródłem ich pochodzenia mogą być zarówno procesy spalania, jak i estryfikacji. Ten ostatni proces wydaje się w tym zakresie temperatur dużo mniej prawdopodobny, ponieważ jest to temperatura dużo wyższa od temperatury wrzenia zarówno alkoholu metylowego jak i kwasu octowego.



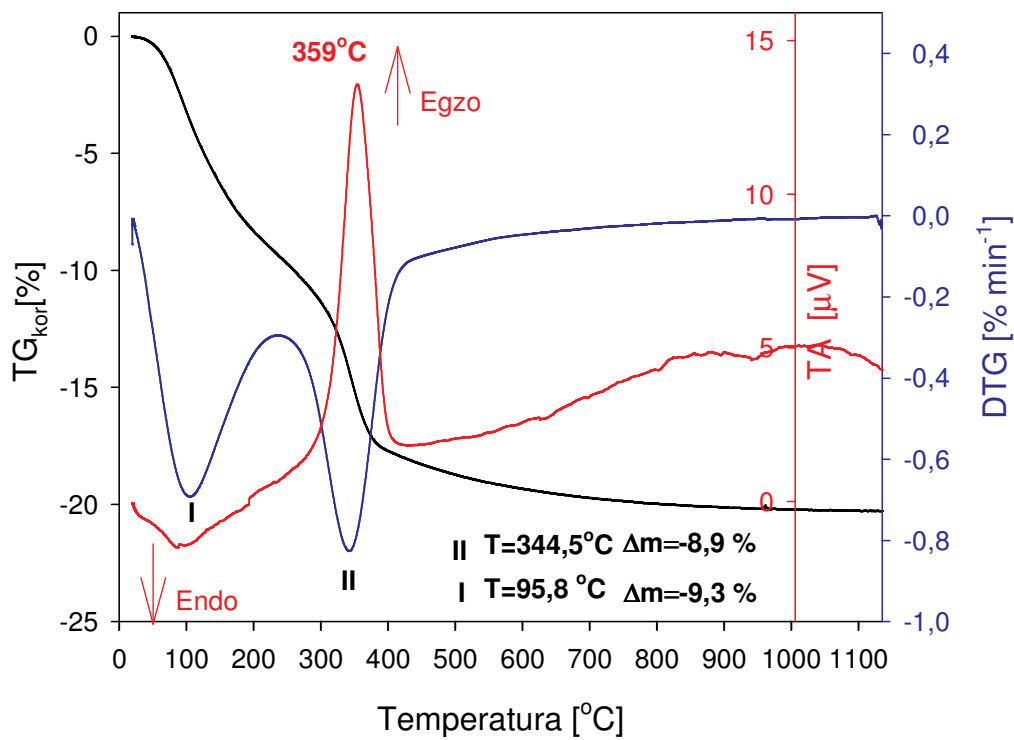
Rysunek 55. Krzywe termogravimetryczne w atmosferze powietrza dla Si_2



Rysunek 56. Krzywe termogravimetryczne w atmosferze powietrza dla Sn_2

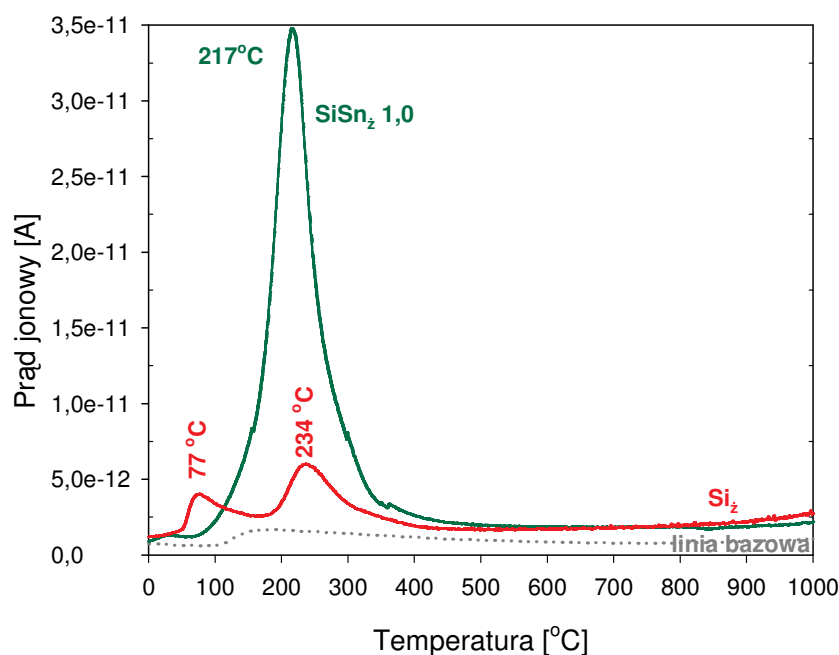


Rysunek 57. Krzywe termogravimetryczne w atmosferze powietrza dla SiSn_{2,0},5



Rysunek 58. Krzywe termogravimetryczne w atmosferze powietrza dla SiSn_{2,1,0}

Na **Rys.59** przedstawiony jest profil zmian stężenia związany z jonami o wartości $m/z = 43$. Ten rodzaj fragmentacji występuje zarówno w kwasie octowym, jak i octanie etylu i w obu przypadkach fragmenty te są najbardziej liczne. Dla czystego żelu krzemionkowego profil stężenia fragmentów OCCH_3^+ ($m/z=43$) charakteryzuje się obecnością dwóch maksimów. Pierwszy występuje w temperaturze 77°C , a drugi w temperaturze około 235°C . Biorąc pod uwagę temperatury wrzenia octanu etylu (77°C), jak i kwasu octowego (118°C) nietrudno przypisać pochodzenie pierwszego maksimum. Pomimo, że drugie maksimum pojawia się w temperaturze wyraźnie wyższej aniżeli temperatura wrzenia kwasu octowego, to kształt profilu stężenia jonu molekularnego CH_3COOH ($m/z=60$ – ten rodzaj fragmentacji jest charakterystyczny dla kwasu octowego – 60% i jest w zasadzie niewidoczny w widmie masowym octanu etylu – 0,9%) wskazuje, że maksimum to związane jest z kwasem octowym. Warto jednak zauważyć, że źródłem fragmentów OCCH_3^+ mogą być również jony octanowe związane z cyną. Analiza termicznej dekompozycji octanu cyny w warunkach utleniających wykazała, że jest to podstawowy fragment w widmie masowym (obok CO_2^+), co sugeruje, że w binarnych żelach źródłem powyższej fragmentacji są jony octanowe prekursora cynowego, który pozostał poza strukturą żelu. Świadczy o tym również profil temperaturowy uzyskanego widma MS (**Rys.59**).



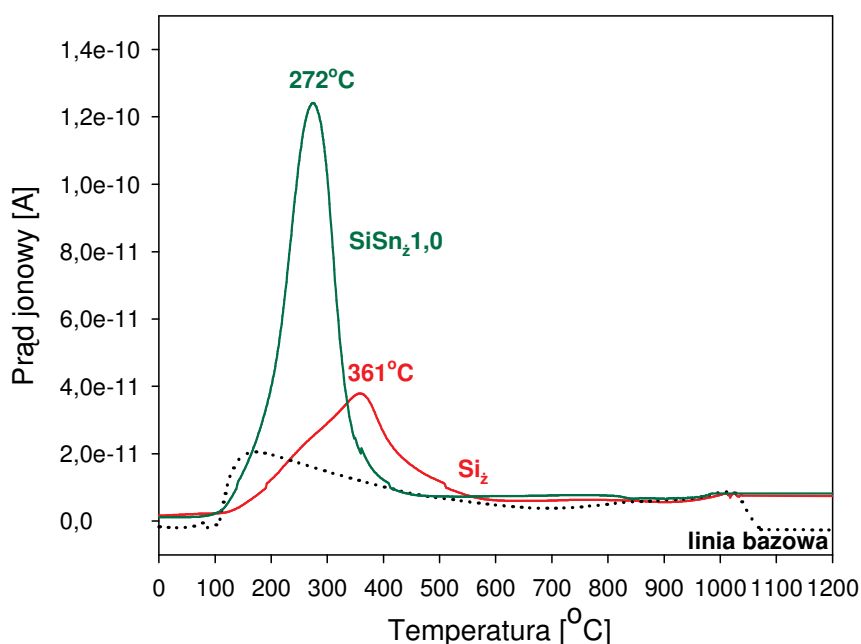
Rysunek 59. Temperaturowy profil MS dla fragmentu $m/z=43$ (OCCH_3^+)

Przedstawiony na **Rys.55** przebieg krzywych TG-DTG-TA dla czystego żelu krzemionkowego pokazuje, że ilość organicznych pozostałości, które nie zostały usunięte w procesie parowania (poniżej 150°C) jest niewielka i wynosi poniżej 2%. Pozostałości te

ulegają spalaniu, co manifestuje się egzotermicznym efektem reprezentowanym przez niewielkie maksimum na krzywej TA w okolicach 480⁰C. Przebieg analogicznych krzywych na **Rys.56** wyraźnie wskazuje na inne zachowanie się żelu cynowego. Po pierwsze, w przypadku czystego żelu cynowego obserwuje się prawie równoważne ubytki masy związane z fizycznym (parowanie), jak i chemicznym (spalanie) usunięciem pozostałości organicznych (odpowiednio 13,8 i 9,4%), podczas gdy analogiczne wartości dla żelu krzemionkowego wynosiły 26,1 i 1,8%. Po drugie, maksima z nimi związane wskazują, że oba te procesy w przypadku żelu cynowego zachodzą w wyraźnie niższych temperaturach. Proces wyparowywania związków organicznych osiąga swoje maksimum w temperaturze 102⁰C, podczas gdy analogiczna wartość dla żelu krzemionkowego wynosi 133⁰C, co sugeruje lepsze usieciowanie tego ostatniego. Różnica temperatur w odniesieniu do procesów spalania zachodzących w obu żelach jest jeszcze większa (maksima odpowiednio w 345⁰C i 480⁰C). Nie wydaje się jednak, aby oba te procesy spalania dotyczyły dokładnie tej samej transformacji. Można przypuszczać, że w przypadku dobrze usieciowanego żelu krzemionkowego, spowolnienie procesu transportu zamkniętych w masie żelu pozostałości organicznych jest bezpośrednią przyczyną wyższej temperatury spalania. Z kolei w przypadku żelu cynowego, maksimum to związane jest w głównej mierze z termiczną dekompozycją części ugrupowań $-O-Sn-(OOCCH_3)_x$, które nie brały udziału w procesie kondensacji, pozostając związane z jonem cynowym. Proces ten nie jest limitowany transportem masy (w szczególności w odniesieniu do dekarboksylacji) i zachodzi jednocześnie w całej masie badanej próbki. Wydzielający się CO₂ zrywa wiele wiązań sieci żelu, ułatwiając transport masowy organicznych produktów dekompozycji w kierunku powierzchni, jak i proces odwrotny tzn. dyfuzję tlenu w głąb masy żelu. W konsekwencji na wykresach TG-DTG-TA widać wyraźnie przesunięcie (w kierunku wyższych temperatur) maksimum procesu egzotermicznego, obserwowanego na krzywej TA w odniesieniu do korespondującego z nim maksimum szybkości ubytku masy na krzywej DTG. W przypadku słabo usieciowanego czystego żelu cynowego przesunięcie to nie jest szczególnie duże i wynosi około 5⁰C (**Rys. 56**), podczas gdy w binarnym układzie SiO₂-SnO₂ jest ono przeszło trzykrotnie większe (powyżej 15⁰C) (**Rys.57, Rys 58**).

Za powyższą koncepcją przemawia również analiza widm masowych uzyskanych preparatów. Z analizy profili stężenia jonów CO₂⁺ (m/z=44) w funkcji temperatury (**Rys.60**) wynika, że w przypadku czystego żelu krzemionkowego ilość pozostałości organicznych mogących ulegać spalaniu do CO₂ jest niedużo wyższa aniżeli widmo masowe tła dla tego jonu. Jest to zgodne z powyżej dyskutowanymi rezultatami

analizy termicznej, co do ilości zamkniętej w sieci żelu części organicznej, ale świadczy również o tym, że w procesie tworzenia żelu krzemionkowego większość grup etoksy pochodzących od TEOS-u została zużyta w procesie tworzenia wiązań Si-O-Si. W przypadku układu binarnego o równowagowym stosunku $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ (1:1) maksimum związane ze stężeniem jonu CO_2^+ jest o rząd większe i przesunięte w kierunku niższych temperatur. Oznacza to, że w przypadku żeli z dużym udziałem składnika cynowego, część octanu cyny może pozostawać poza strukturą żelu, a jej utleniająca termodekompozycja prowadzi do pojawienia się znacznych ilości CO_2 .



Rysunek 60. Temperaturowy profil MS dla fragmentu $m/z=44$ (CO_2^+)

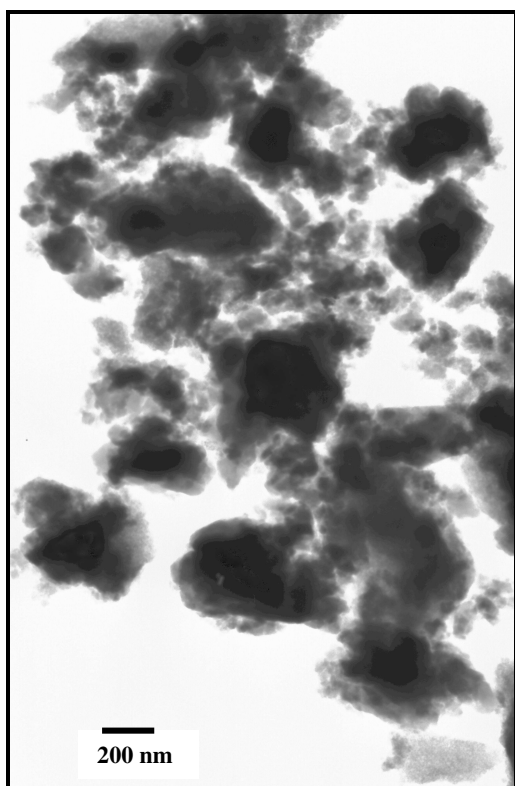
Potwierdzeniem tego przypuszczenia są krzywe TA dla binarnych układów z dużym udziałem składnika cynowego. Dla układu $\text{SiSn}_z0,5$ i $\text{SiSn}_z1,0$ (**Rys.57, Rys.58**) pojawiają się coraz to większe ubytki masowe (odpowiednio 5,9 i 8,9 % w/w) związane z egzotermicznym, utleniającym rozkładem octanu cyny (IV) pozostającego poza strukturą żelu.

4. Mikroskopia elektronowa

Analiza zdjęć mikroskopii elektronowej pozwoliła na przybliżenie morfologii otrzymanych żeli zarówno na poziomie makroskopowym (zdjęcia SEM), jak i samej struktury porowatej. Dodatkowo technika TEM dała możliwość określenia wielkości małych cząstek metalu oraz obserwację stopnia uporządkowania struktury.

4.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

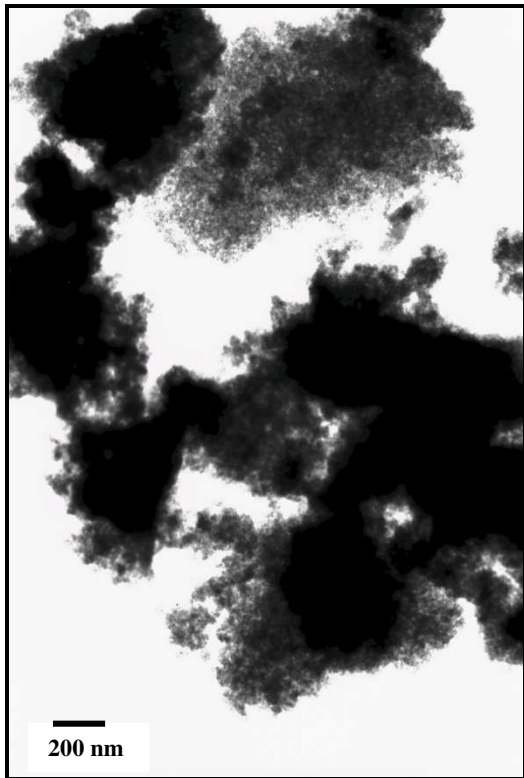
Obrazy TEM preparatów dwuskładnikowych po kalcynacji w tlenie (bez naniesionej fazy metalicznej) przedstawione są dla wybranych preparatów na **Rys.62-65**. Porównanie tych zdjęć wskazuje, że wraz ze wzrostem udziału składnika cynowego w binarnym układzie tlenkowym pojawiają się coraz większe aglomeracje nanocząsteczek dwutlenku cyny, które są osadzone na podłożu amorficznej krzemionki. Sugeruje to, że część SnO_2 znajduje się poza strukturą sieci żelu. Zdjęcie TEM czystego preparatu cynowego wskazuje na tworzenie się częściowej struktury sieci żelu z istnieniem aglomeracji SnO_2 będącej również poza nią (**Rys.66**).



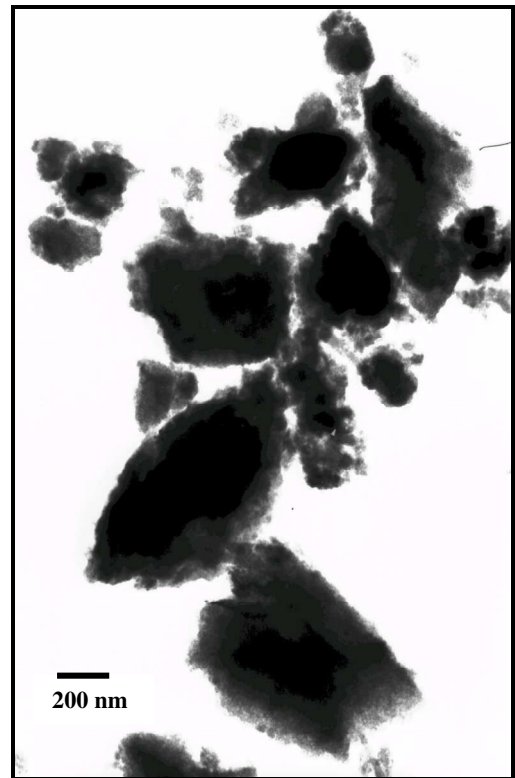
Rysunek 61. Żel SiO_2 kalcynowany w temperaturze 500°C , w O_2



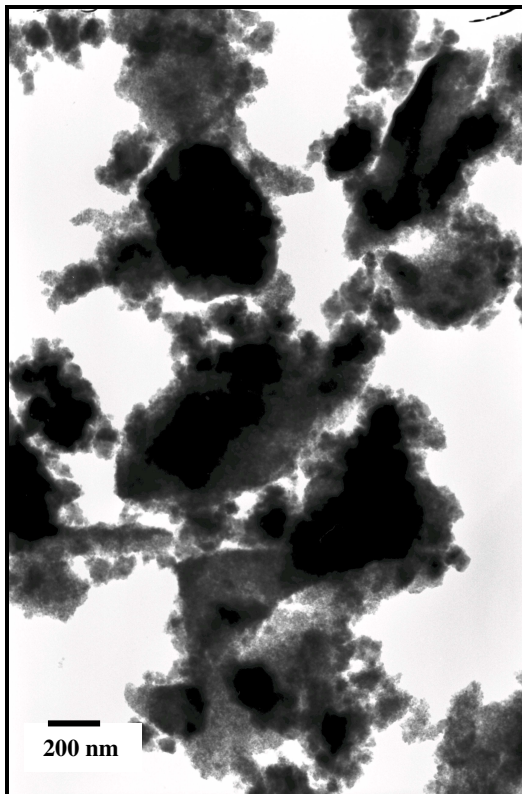
Rysunek 62. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:0,1 kalcynowany w temperaturze 500°C , w O_2



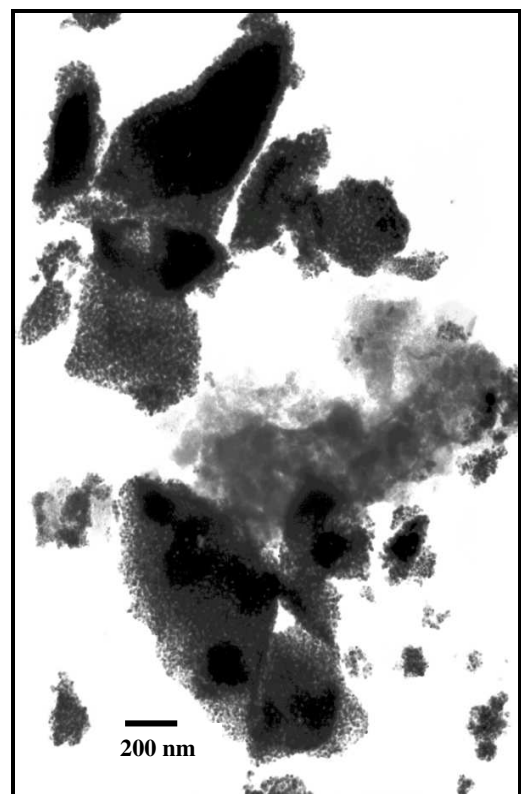
Rysunek 63. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:0,25
kalcynowany w temperaturze 500°C , w O_2



Rysunek 64. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:0,5
kalcynowany w temperaturze 500°C , w O_2

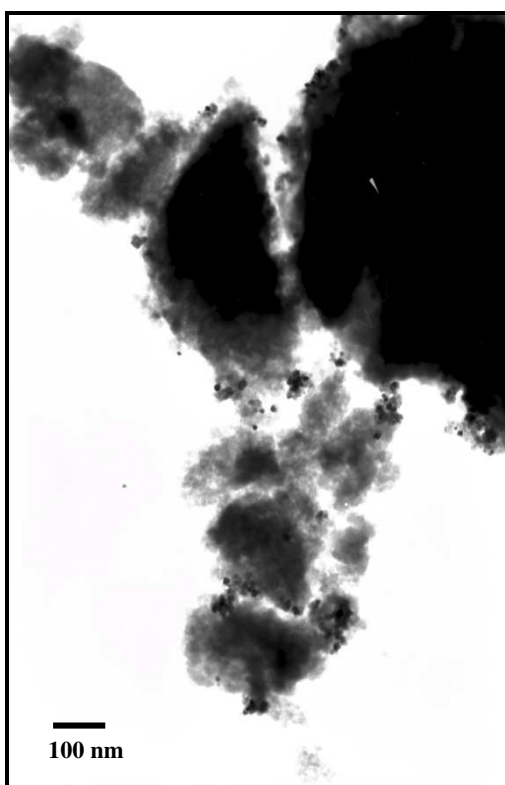


Rysunek 65. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:1,0
kalcynowany w temperaturze 500°C , w O_2

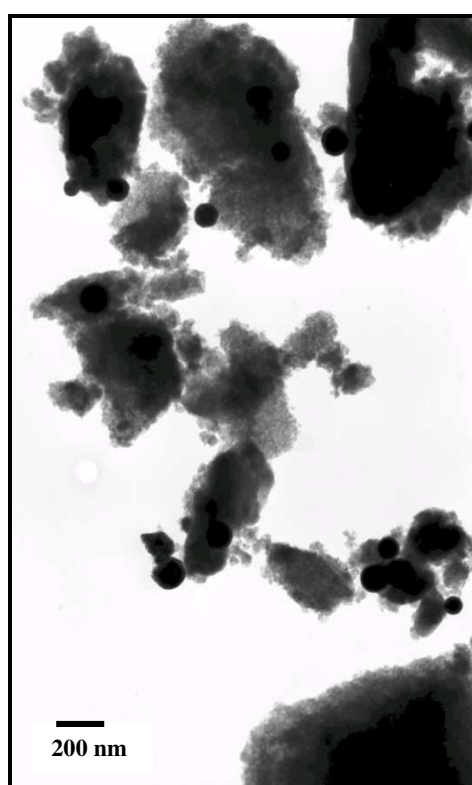


Rysunek 66. Żel SnO_2 kalcynowany
w temperaturze 500°C , w O_2

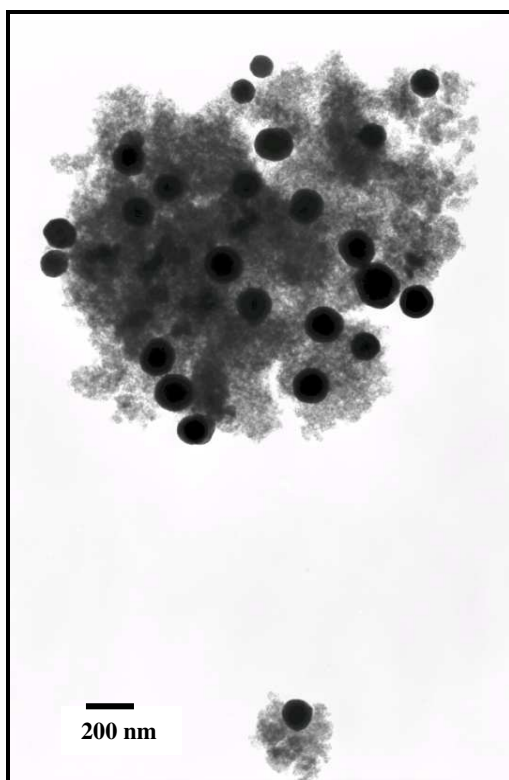
Dużo bardziej interesujące były dla mnie obrazy powyższych układów po procesie ich termicznego wygrzewania w atmosferze wodoru. Obecność łatwo redukowalnego komponentu układu żelowego, jakim jest SnO_2 , powinna manifestować się poprzez pojawienie się na mikrofotografiach mniejszych lub większych skupisk metalicznej cyny. Biorąc pod uwagę fakt, że badania rentgenostrukturalne wykazały obecność metalicznej Sn, powinno to znaleźć swoje odzwierciedlenie na zdjęciach TEM. Na zamieszczonych poniżej obrazach (**Rys.67-71**) wyraźnie widać pojedyncze skupiska metalicznej cyny. Kształt tych ugrupowań wskazuje, że tworząca się w tych warunkach metaliczna cyna nie zwilża powierzchni podłoża, a proces koalescencji prowadzi do wytworzenia kulistych „kropelek” stopionej fazy Sn.



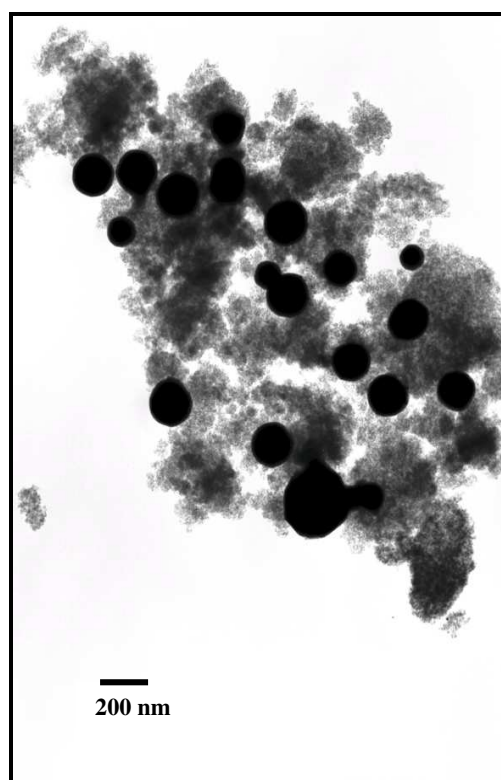
Rysunek 67. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:0,05
wygrzewany w temperaturze 500°C , w H_2



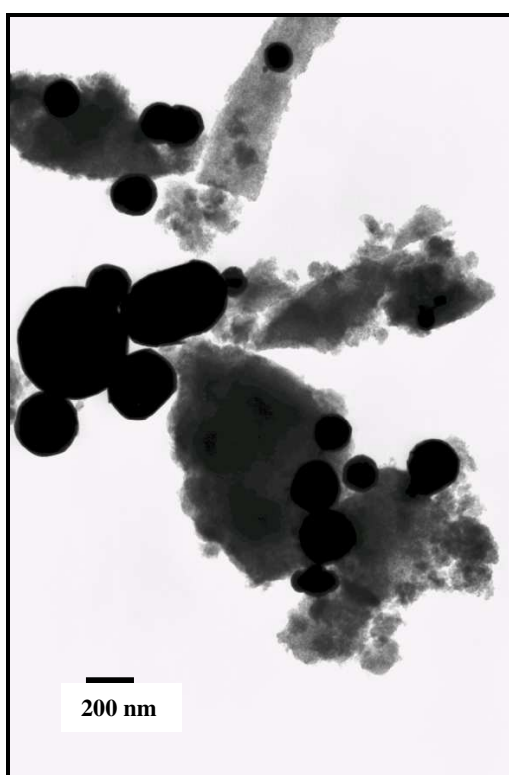
Rysunek 68. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:0,1
wygrzewany w temperaturze 500°C , w H_2



Rysunek 69. Żel SiO₂: SnO₂ 1:0,25
wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w H₂



Rysunek 70. Żel SiO₂:SnO₂ 1:0,5
wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w H₂



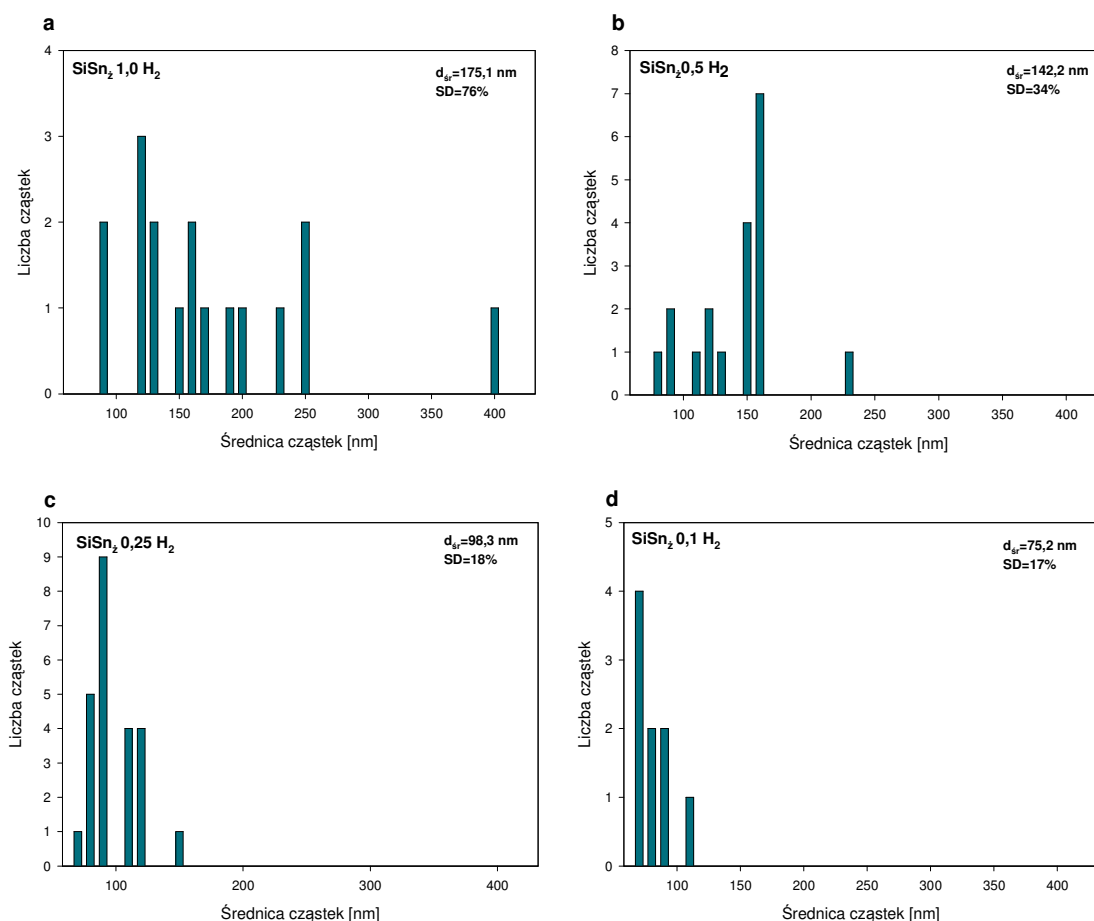
Rysunek 71. Żel SiO₂: SnO₂ 1:1,0
wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w H₂

Na podstawie uzyskanych mikrofotografii starano się określić wielkość krystalitów metalicznej cyny, których szacunkowe wartości zestawiono w **Tab.19**. Zgodnie z oczekiwaniem wielkość cząstek Sn regularnie rosła wraz ze wzrastającym udziałem SnO₂ w binarnym, tlenkowym układzie żelowym.

Tabela 19. Rozmiary krystalitów cyny po redukcji preparatów

<i>Preparat</i>	<i>Wielkość krystalitów Sn [nm]</i>
SiSn _z 0,05 H ₂	> 10
SiSn _z 0,1 H ₂	50-110
SiSn _z 0,25 H ₂	70-150
SiSn _z 0,5 H ₂	80-230
SiSn _z 1,0 H ₂	90-400

Na podstawie zdjęć TEM sporządzono histogramy rozkładu wielkości cząstek Sn dla poszczególnych preparatów żelowych wygrzewanych w atmosferze wodoru (**Rys.72**). Analiza histogramów wskazuje, że wraz z wzrostem udziału składnika cynowego (SnO_2) w masie żelu, wzrasta populacja różnej wielkości krystalitów cyny obejmująca w krańcowym przypadku (preparat $\text{SiSn}_{\frac{1}{2}}1,0 \text{ H}_2$) krystality o wielkościach w przedziale od 90 do 400 nm. W żelach ubogich w składnik cynowy różnorodność rozmiarów krystalitów jest dużo mniejsza oraz obejmuje mniejszy przedział ich wielkości, jak jest to pokazane na **Rys.72.d**.



Rysunek 72. Histogramy rozkładu cząstek cyny w preparacie: **a)** $\text{SiSn}_{\frac{1}{2}}1,0 \text{ H}_2$, **b)** $\text{SiSn}_{\frac{1}{2}}0,5 \text{ H}_2$, **c)** $\text{SiSn}_{\frac{1}{2}}0,25 \text{ H}_2$, **d)** $\text{SiSn}_{\frac{1}{2}}0,1 \text{ H}_2$

Warto zauważyć, że powyższe wartości wielkości krystalitów Sn różnią się znacznie od tych uzyskanych na podstawie pomiarów rentgenostrukturalnych (**Tab.20**). Duże różnice wynikają z różnych metod obliczenia krystalitów. W XRD otrzymujemy tylko wartości uśrednione, liczone z szerokości połówkowej refleksu, natomiast w przypadku zdjęć TEM wybierany jest „specjalnie” fragment pokazujący znaczne różnice w rozmiarach krystalitów. Liczenie wielkości krystalitów na podstawie mikrofotografii jest dokładniejsze i bardziej

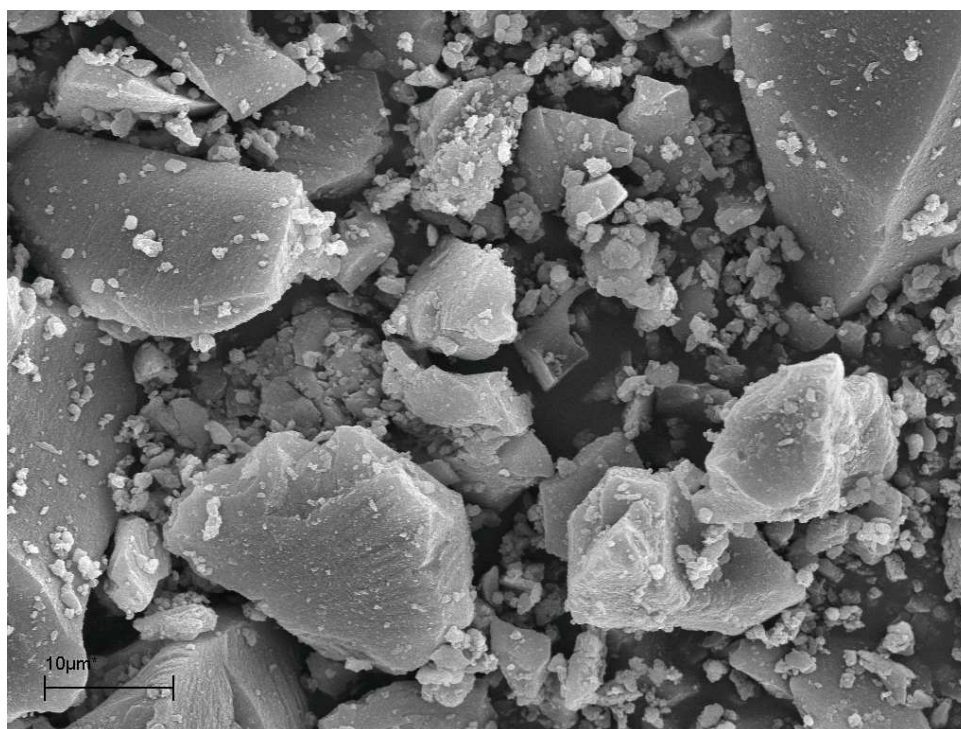
wiarygodne niż z wyników rentgenostrukturalnych. Nie zmienia to jednak faktu, że każda z tych metod wnosi inną i ważną informację.

Tabela 20. Rozmiar cząstek metalicznej cyny wyznaczony różnymi metodami

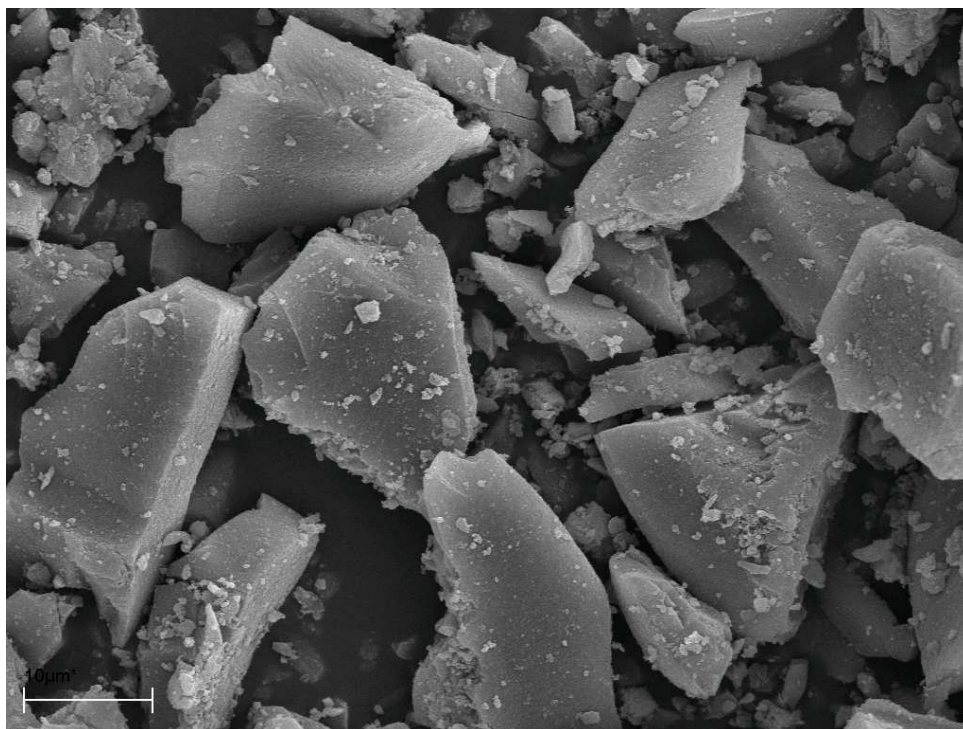
<i>Preparat</i>	<i>Średni rozmiar krystalitów Sn [nm]</i>	
	<i>d_{hkl}</i>	<i>d_{TEM}</i>
SiSn _z 0,1 H ₂	39,5	75,1
SiSn _z 0,25 H ₂	49,2	98,3
SiSn _z 0,5 H ₂	110,9	141,2
SiSn _z 1,0 H ₂	97,1	175,1

4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

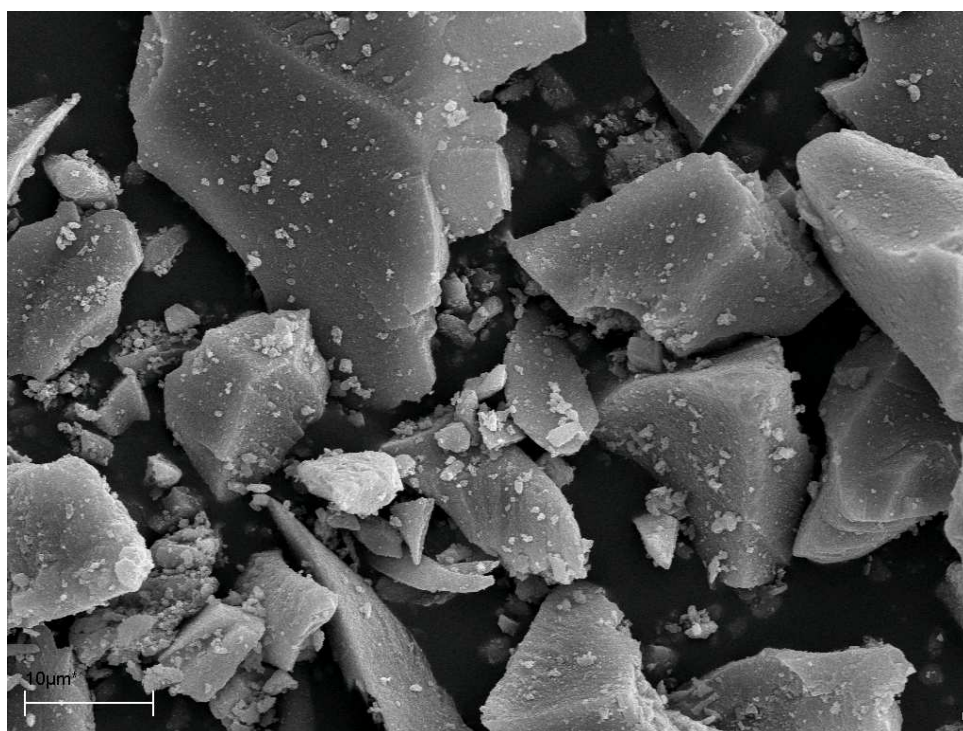
Układy żelowe znajdujące się w centrum moich zainteresowań poddane zostały również badaniom na Skaningowym Mikroskopie Elektronowym (SEM). Przedstawione dla wybranych żeli zdjęcia SEM (**Rys.73-75**) są bardzo podobne. Warto zauważyć jednak, że wprowadzony składnik cynowy prowadzi do tworzenia się bardziej spójnej fazy w porównaniu do czystego żelu SiO₂. Na zdjęciu SEM (**Rys.76**) preparatu SiSn_z1,0 O₂ widać dwie oddzielne fazy (SiO₂ i SnO₂), co zostało potwierdzone za pomocą analizy rentgenostrukturalnej. Mikrofotografie pokazują także, że ze wzrostem ilości składnika SnO₂ w dwuskładnikowym układzie (po kalcynacji w tlenie) rosną rozmiary krystalitów.



Rysunek 73. Żel SiO₂ kalcynowany w temperaturze 500⁰C, w O₂

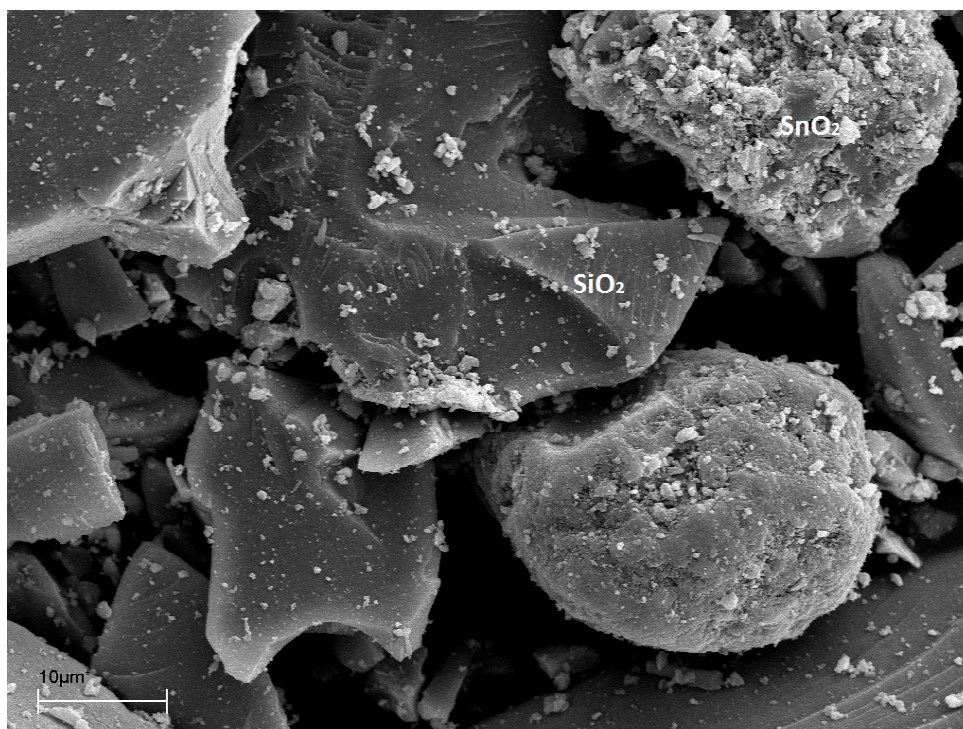


Rysunek 74. Żel SiO₂:SnO₂ 1:0,05 kalcynowany w temperaturze 500⁰C, w O₂

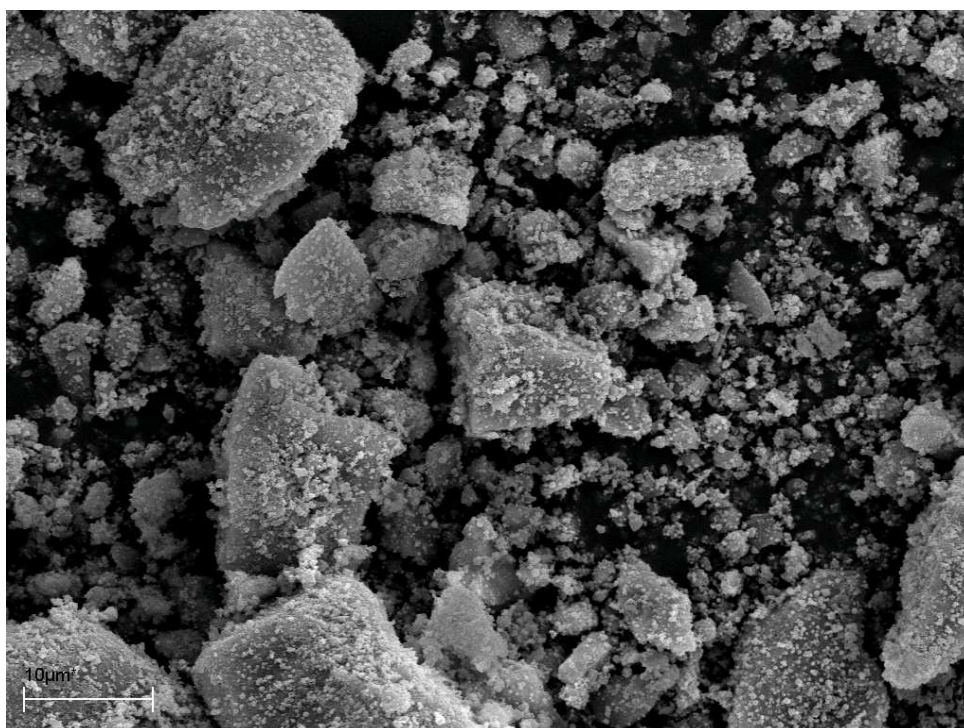


Rysunek 75. Żel SiO₂:SnO₂ 1:0,25 kalcynowany w temperaturze 500⁰C, w O₂

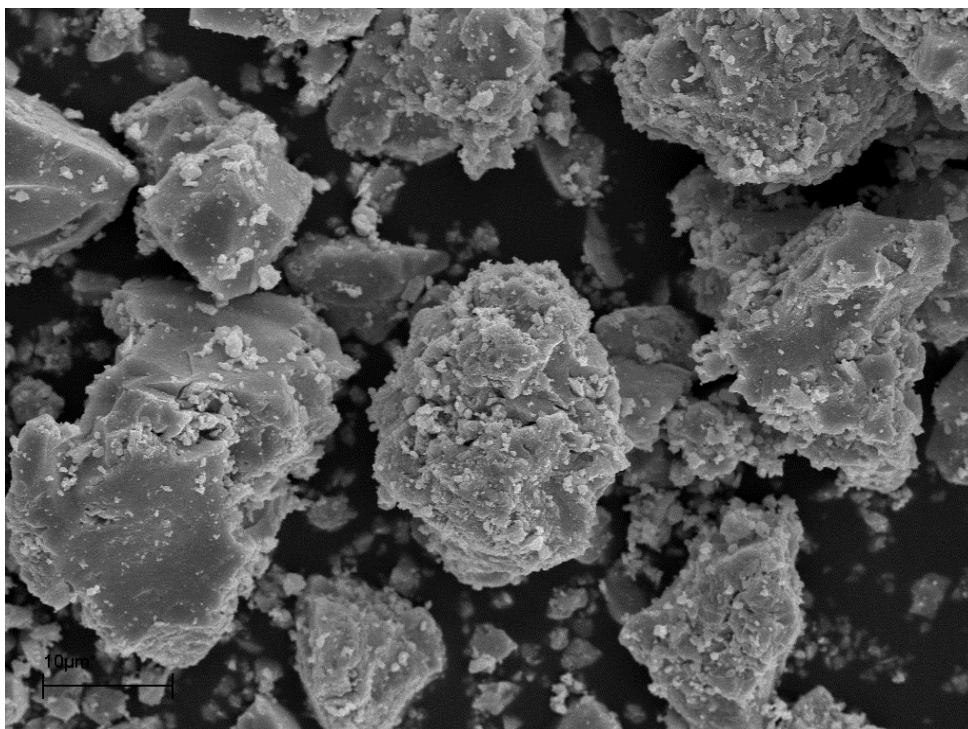
Przedstawione poniżej fotografie SEM (**Rys.76-77**) pokazują, że w warunkach redukcyjnych następuje destrukcja sieci żelu, która prowadzi do coraz mniejszych aglomeratów (redukcja SnO_2 do SnO i Sn).



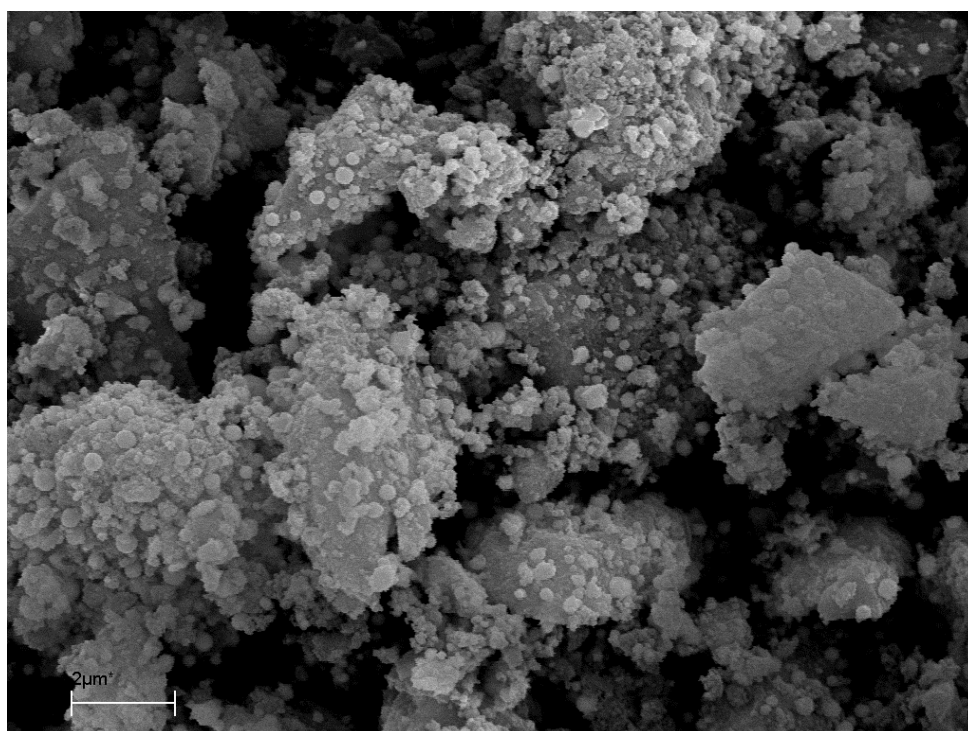
Rysunek 76. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:1,0 kalcynowany w temperaturze 500⁰C, w O_2



Rysunek 77. Żel $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ 1:1,0 wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w H_2



Rysunek 78. Żel SnO₂ wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w O₂

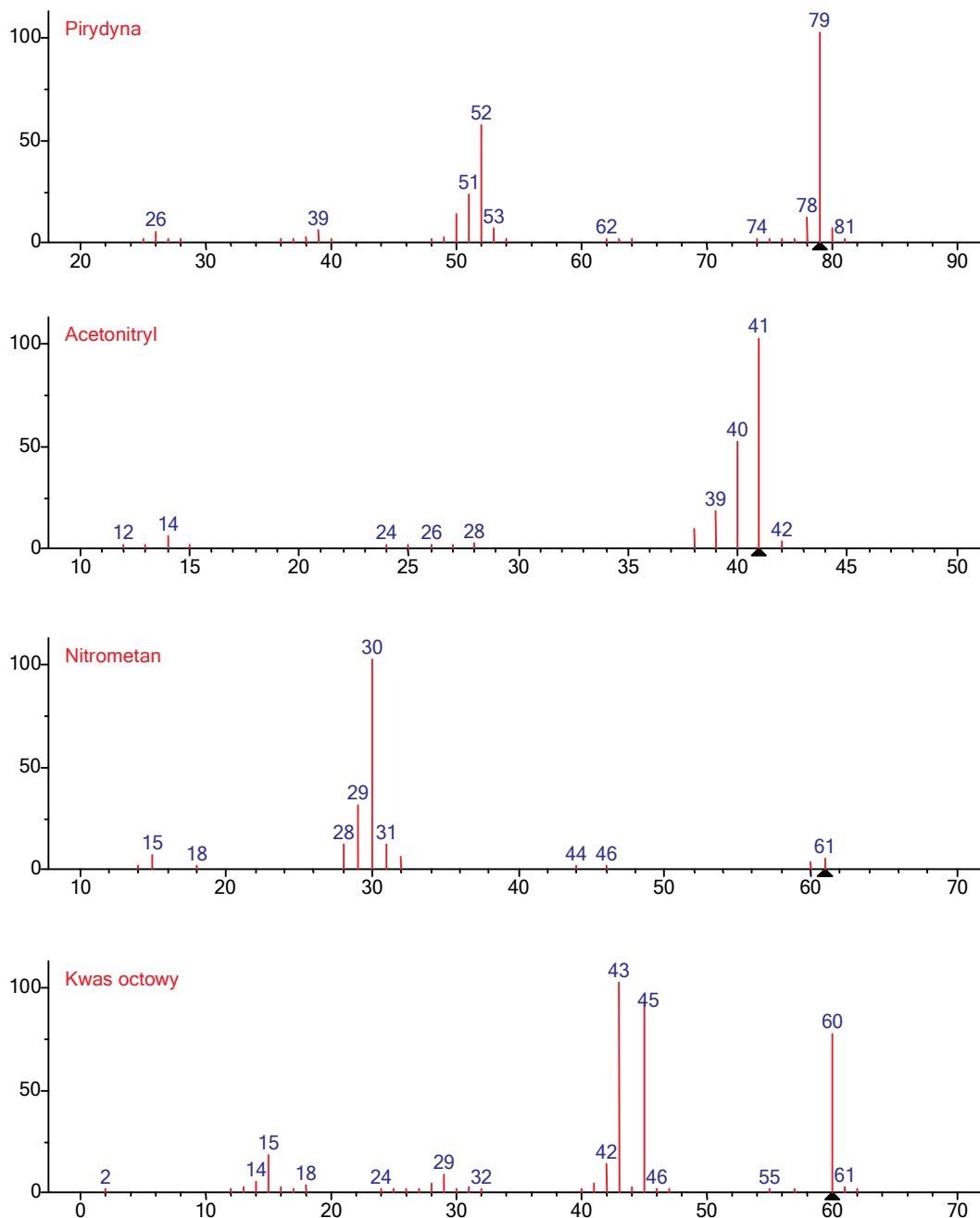


Rysunek 79. Żel SnO₂ wygrzewany w temperaturze 500⁰C, w H₂

Na fotografii mikroskopowo-elektronowej czystego żelu cynowego (**Rys.78**) widoczne są zrosty małych kryształitów. Nie można natomiast zaobserwować płaszczyzn krystalograficznych krystalicznej fazy SnO₂ (kasyterytu). Na zdjęciu żelu SnO₂ (**Rys.79**) wykonanym po zastosowaniu warunków redukcyjnych obserwuje się obecność małych cząstek Sn.

5. Badania temperaturowoprogramowanej desorpcji

Badania termodesorpcyjne wykonano na zbudowanym w tym celu układzie z detekcją masowym analizatorem gazów. W przeprowadzonych testach wykorzystano następujące cząsteczki sondujące: pirydynę, acetonitryl, nitrometan oraz kwas octowy. Uzyskane fragmentacje powyżej wymienionych cząsteczek sondujących pokrywały się z literaturowymi profilami MS, które zostały przedstawione na **Rys.80** [209].



Rysunek 80. Wzorce fragmentacji cząsteczek sondujących zastosowanych w niniejszej pracy

Głównym celem przeprowadzonych badań było wykonanie charakterystyki kwasowo-zasadowych właściwości nośników. Termoprogramowana desorpcja cząsteczek sondujących pozwala oznaczyć zarówno liczbę centrów kwasowych, jak i ich moc, ale generalnie nie rozróżnia centrów typu Brønsteda od centrów Lewisa. Informacje te są bardzo istotne ze względu na fakt, że centra te odgrywają różną rolę w reakcjach katalitycznych, a ich moc wpływa w zasadniczym stopniu na aktywność katalityczną.

Na amorficznej powierzchni tlenku krzemu nie znajdują się ani centra kwasowe Lewisa ani Brønsteda. Krzemionka charakteryzuje się słabą kwasowością protonową. Wprowadzenie do matrycy żelu krzemionkowego dodatkowego składnika tlenkowego (np. SnO_2) może prowadzić do istotnych zmian jego charakterystyki kwasowo-zasadowej. Zmiany takie obserwowano już uprzednio dla żelowego układu, w którym matryca tlenku glinu była modyfikowana tlenkiem cyny. Generalnie, jak będzie to wynikało z poniżej przedstawionych danych, dodatek tlenku cyny powoduje nie tylko generowanie silnych centrów kwasowych, ale równocześnie prowadzi do zaniku centrów zasadowych obecnych na powierzchni SiO_2 .

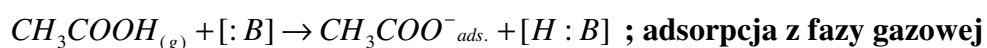
Wybór partykularnej cząsteczki jako elementu sondującego zależy od bardzo wielu czynników i w większości przypadków jest szeroko omawiany w literaturze. Dokładna analiza danych w odniesieniu do różnych technik, w których stosowano element sondujący jest w dużym stopniu satysfakcjonująca pod względem zgodności interpretacji. Potwierdza to ogólną zasadę, że zastosowanie różnych technik do opisu tego samego zjawiska prowadzi do uzyskania bardziej przejrzystego obrazu. Większość zasadowych sond pozwala na uzyskanie prawidłowej oceny kwasowości powierzchni, ponieważ oddziałują one z powierzchnią tzn. z centrami kwasowymi powierzchni w wysoce specyficzny sposób (co najmniej w przypadku dużej grupy katalizatorów w tych samych warunkach). Należy jednak pamiętać, że większość z nich oddziałuje zarówno z centami kwasowymi Brønsteda jak i Lewisa. Wśród sond zasadowych 2,6-ditertbutylopirydyna uważana jest za specyficzną sondę selektywną tylko w odniesieniu do centrów Brønsteda. Związane jest to ze steryczną zawadą spowodowaną przez grupy metylowe tej cząsteczki, co nie pozwala na jej oddziaływanie z centami kwasowymi Lewisa.

Dla odmiany, użycie kwasowych molekuł sondujących przy oszacowaniu zasadowości powierzchni jest dużo mniej satysfakcjonujące. Wśród sond o charakterze kwasowym do najczęściej stosowanych należą: dwutlenek węgla, tlenek węgla, dwusiarczek węgla, dwutlenek siarki, pirol, chloroform, alkohole, tiole, trójmetyloboran, trójfluorek boru, nitrometan jak i również kwas octowy.

Faktycznie, patrząc na wszystkie wymienione powyżej sondy o charakterze „kwasowym” (lub elektrofilowym) można zauważyć, że zawierają one w obrębie swojej cząsteczki również atomy o charakterze nukleofilowym. Wydaje się więc niemożliwym, znalezienie molekuly, która specyficznie oddziaływałaby jedynie z centrami zasadowymi powierzchni. Z drugiej strony, tlenki metali wykazują dużą zasadowość i jednocześnie w swojej naturze są zawsze jonowe, a stąd wykazują również kwasowość Lewisa (aczkolwiek bardzo słabą). Tak więc w aspekcie kwasowo-zasadowym posiadają więcej aniżeli czyste właściwości zasadowe.

5.1. Termoprogramowana desorpcja kwasu octowego

Użycie kwasu octowego jako cząsteczki sondującej w badaniach TPD jak dotychczas było zastosowane dla układu $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [210], aczkolwiek propozycja adsorpcji tej cząsteczki na centrach zasadowych była przedstawiona i w kilku innych przypadkach [211-213]. Kim i Barteau [214] sugerują, że kwas octowy może ulegać zarówno cząsteczkowej jak i dysocjacyjnej adsorpcji w temperaturach do -50°C , podczas gdy w temperaturach około 130°C zachodzi jedynie dysocjacyjna adsorpcja. Powierzchniowe grupy CH_3COO^- ulegają desorpcji z powierzchni bądź poprzez rekombinację z grupami hydroksylowymi w temperaturach poniżej 130°C lub też na drodze dekompozycji w wyższych temperaturach. Proces ten można podsumować dla powierzchni tlenkowego nośnika za pomocą następujących równań [210]:

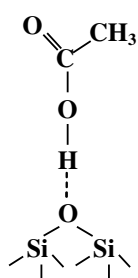


Cambelli i Corbo [211] zaobserwowali trzy maksima desorpcji kwasu octowego z powierzchni zeolitów, które powiązali z trzema formami adsorpcyjnymi – dla temperatur desorpcji poniżej 300°C adsorpcja fizyczna (niedysocjacyjna), dla zakresu temperatur 320°C - 440°C adsorpcja dysocjacyjna na parach centrów kwasowo-zasadowych oraz w wyższych temperaturach adsorpcja w formie trwałych ugrupowań octanowych, które ulegają dekompozycji.

W odniesieniu do układu $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ autorzy wykazali bimodalny proces desorpcji zaadsorbowanej molekuly kwasu octowego. Pierwszy pik obserwowany w temperaturze około 190°C został przez nich przypisany do słabo cząsteczkowej adsorpcji kwasu octowego,

podczas gdy maksimum występujące przy temperaturze 355⁰C według autorów związane jest z adsorpcją na zasadowych centrach powierzchni.

Zgodnie z danymi literaturowymi [215] w przypadku czystej krzemionki z zaadsorbowaną pirydyną na widmach IR nie obserwuje się pasm przynależnych do koordynacyjnie związanej pirydyny (pasma przy 1610 i 1448 cm⁻¹), co wskazuje na brak centrów kwasowych Lewisa. Obecne są tylko piki przy 1596 i 1444 cm⁻¹, które autorzy przypisują do pirydyny związanej wodorowo. Wydaje się więc, że w przypadku czystego żelu krzemionkowego proces adsorpcji kwasu octowego nie będzie przebiegał w sposób dysocjacyjny. Częsteczka kwasu octowego wiąże się z centrum zasadowym krzemionki przez jej kwasowy wodór jak przedstawiono to na **Rys.81**.

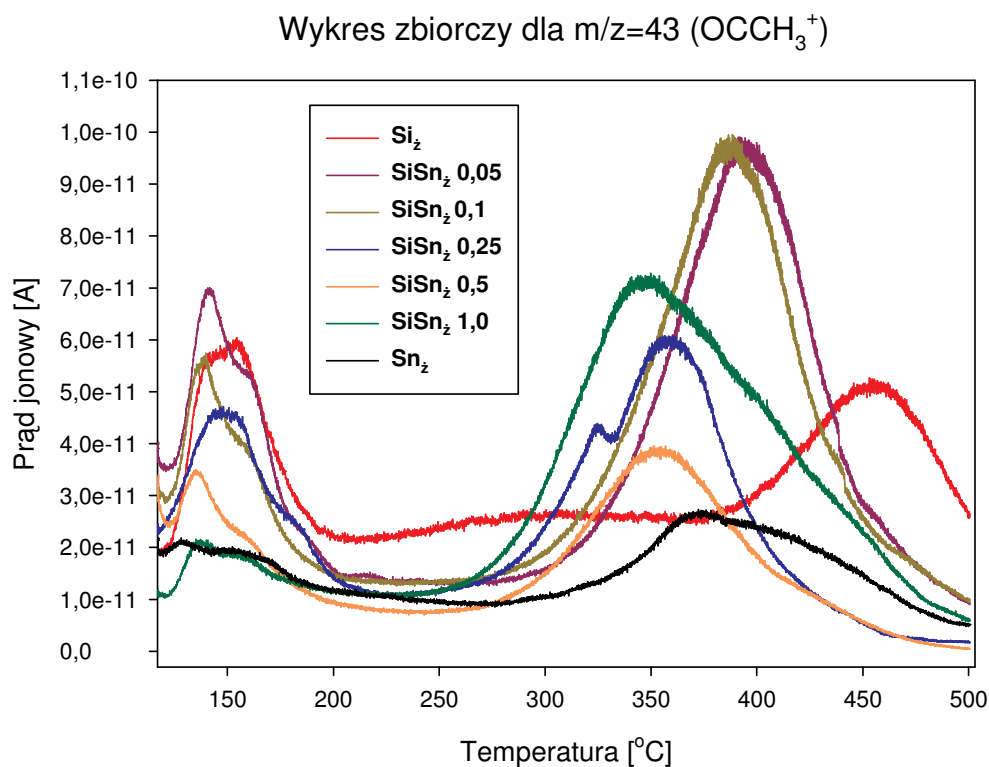


Rysunek 81. Możliwa adsorpcja cząsteczki kwasu octowego na SiO₂

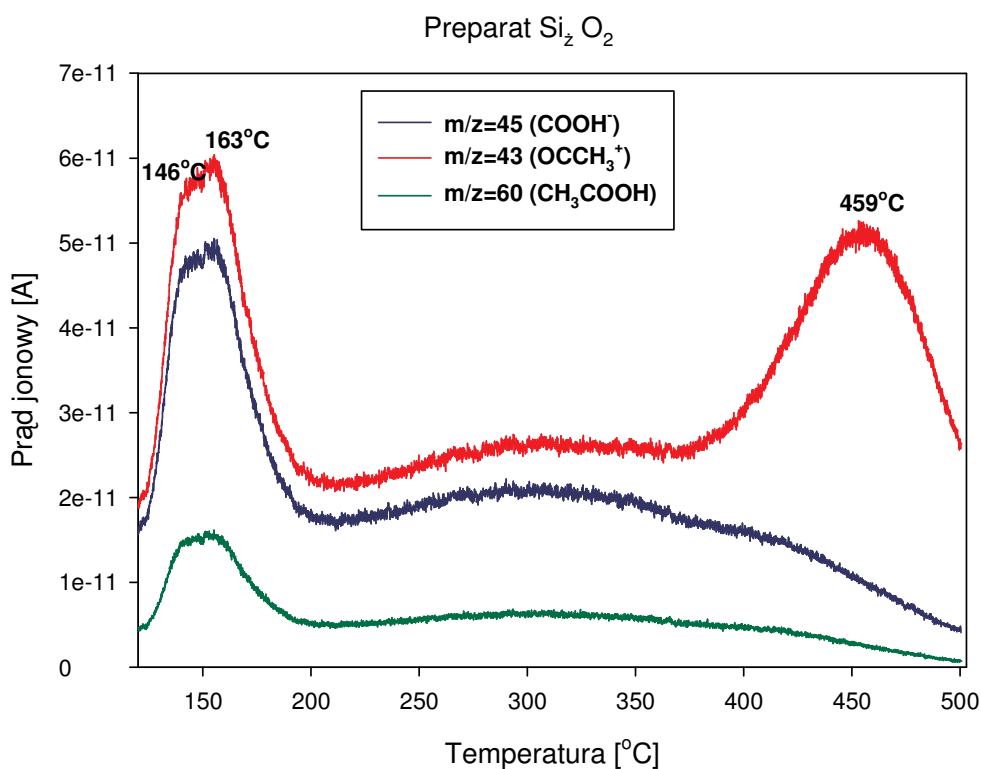
Wykresy umieszczone poniżej (**Rys.82-86**) przedstawiają proces termodesorpcji kwasu octowego dla układów żelowych SiO₂-SnO₂. Wynika z nich, że dla badanych przede wszystkim układów proces desorpcji fizycznie adsorbowanej molekuly zachodzi w temperaturach poniżej 200⁰C, podczas gdy adsorpcja związana z obecnością centrów zasadowych znajduje się w przedziale 250-460⁰C. Należy zauważyć, że najsilniejsze miejsca zasadowe występują w przypadku czystego żelu krzemowego (temperatura desorpcji wynosi 459⁰C) (**Rys.82**). Warto odnotować, że potwierdzeniem powyższej konkluzji jest fakt braku obecności pików desorpcyjnego w tej temperaturze, związanego z obecnością fragmentów m/z=45 i m/z=60 (**Rys.83**) charakterystycznych dla fizycznie sorbowanej lub słabo chemisorbowanej cząsteczki CH₃COOH.

Z wykresów jednoznacznie wynika, że wraz ze wzrostem ilości składnika modyfikującego matrycę krzemionkową następuje obniżenie temperatury maksimum związanego z desorpcją (maksimum w przedziale 350-390⁰C) kwasu octowego, co pośrednio może świadczyć o zmniejszeniu mocy centrów zasadowych. Porównanie krzywych związanych z tym maksimum (**Rys.82**) sugeruje również, że w przypadku niewielkiej ilości wprowadzonego składnika cynowego (preparaty SiSn₂0,05 O₂ i SiSn₂0,1 O₂) ilość tych

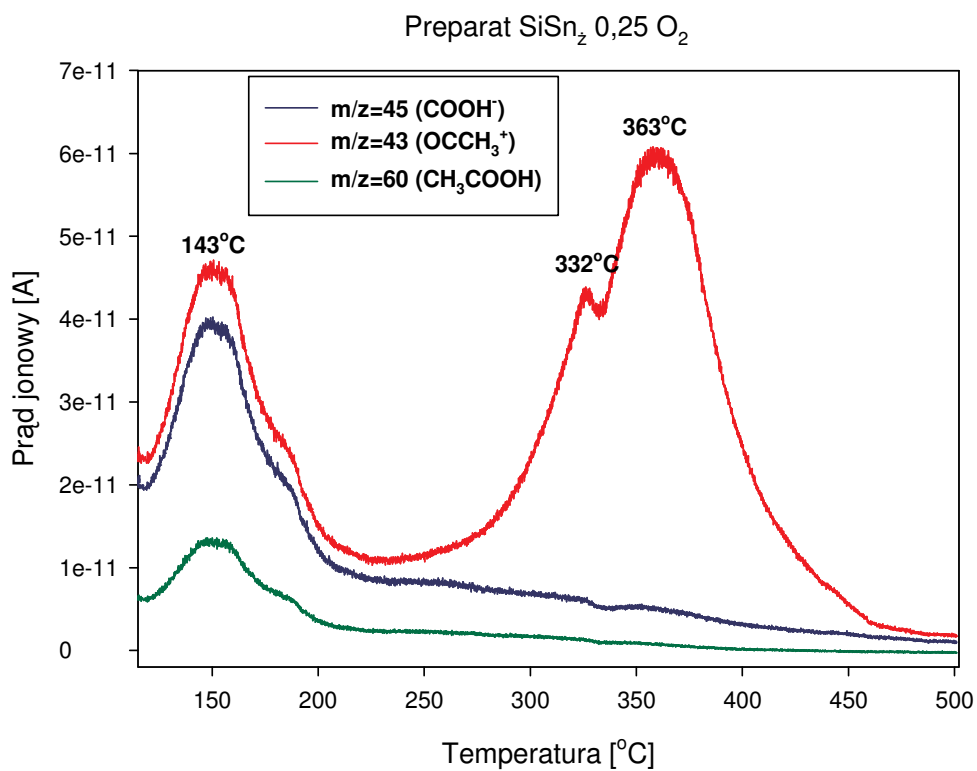
centrów jest wyraźnie większa aniżeli dla czystego żelu krzemionkowego jak i również dla czystego żelu cynowego.



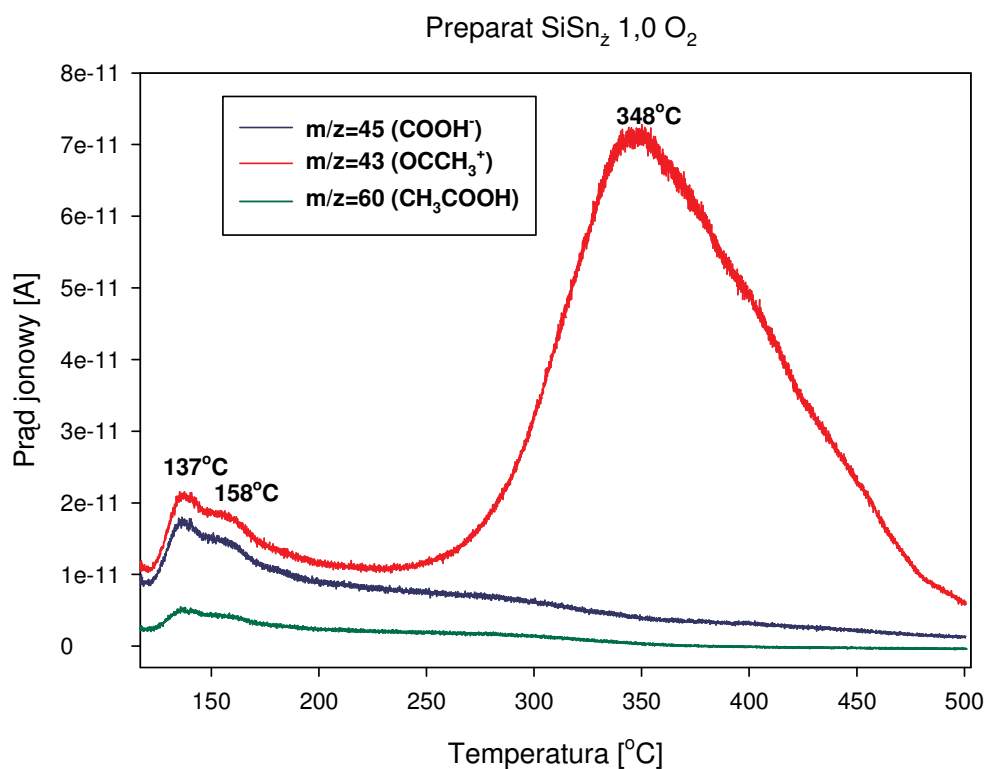
Rysunek 82. Wykres zbiorczy TPD- CH_3COOH otrzymanych preparatów



Rysunek 83. Wykres TPD- CH_3COOH preparatu $\text{Si}_z \text{O}_2$



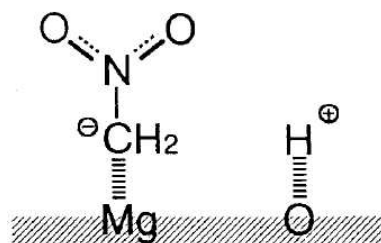
Rysunek 84. Wykres TPD- CH_3COOH preparatu $\text{SiSn}_z 0,25 \text{ O}_2$



Rysunek 85. Wykres TPD- CH_3COOH preparatu $\text{SiSn}_z 1,0 \text{ O}_2$

5.2. Termoprogramowana desorpcja nitrometanu

Jak dotychczas wykorzystanie nitrometanu jako cząsteczki sondującej centra zasadowe powierzchni ograniczało się tylko do badań IR, a doniesienia literaturowe sprowadzają się do kilku prac w odniesieniu do aktywowanego tlenku glinu lub też układów wykazujących silną zasadowość. Przykładowo, dla tlenku magnezu charakteryzującego się silnymi centrami zasadowymi proponuje się dysocjacyjną adsorpcję nitrometanu [216], tak jak przedstawiono to na **Rys.86**.



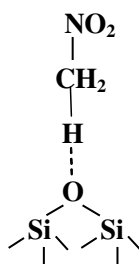
Rysunek 86. Dysocjacyjna adsorpcja nitrometanu na MgO

Podobnie jak w przypadku kwasu octowego dysocjacyjna adsorpcja cząsteczki sondy wymaga obecności na powierzchni badanego materiału centrów kwasowych i zasadowych Lewisa. Obecność silnych centrów zasadowych prowadzi do deprotonacji i związania kationu H^+ z centrum zasadowym, a obserwowany w widmach IR jon $CH_2NO_2^-$ związany jest z centrum kwasowym.

Celem niniejszych badań było określenie czy wykorzystanie cząsteczki sondy, jaką jest nitrometan, może mieć potencjalne znaczenie w termoprogramowanej desorpcji z wykorzystaniem detekcji MS. Pomimo, że zdawano sobie sprawę, że adsorpcja nitrometanu na powierzchni SiO_2 nie może przebiegać w dysocjacyjny sposób (tak jak dla silnie zasadowych tlenków) zdecydowano się na sondażowe eksperymenty w odniesieniu do układu o dużo mniejszej zasadowości.

Na **Rys.88-91** przedstawione są profile termodesorpcyjne dotyczące fragmentu $m/z=30$. Jak wynika z wzorcowych widm MS (**Rys.80**) jest to najbardziej intensywny sygnał w odniesieniu do nitrometanu. Warto zauważyć, że termodesorpcyjne profile MS w przypadku fragmentów $m/z=29$, 31 i 61 (nie zamieszczone w niniejszej pracy) są identyczne jak dla $m/z=30$, różnią się tylko w niewielkim stopniu intensywnością.

Wydaje się, że w przypadku badanych przeze mnie układów adsorpcja nitrometanu zachodzi na centrum zasadowym na drodze wiązania wodorowego, jak przedstawiono to na poniższym rysunku:



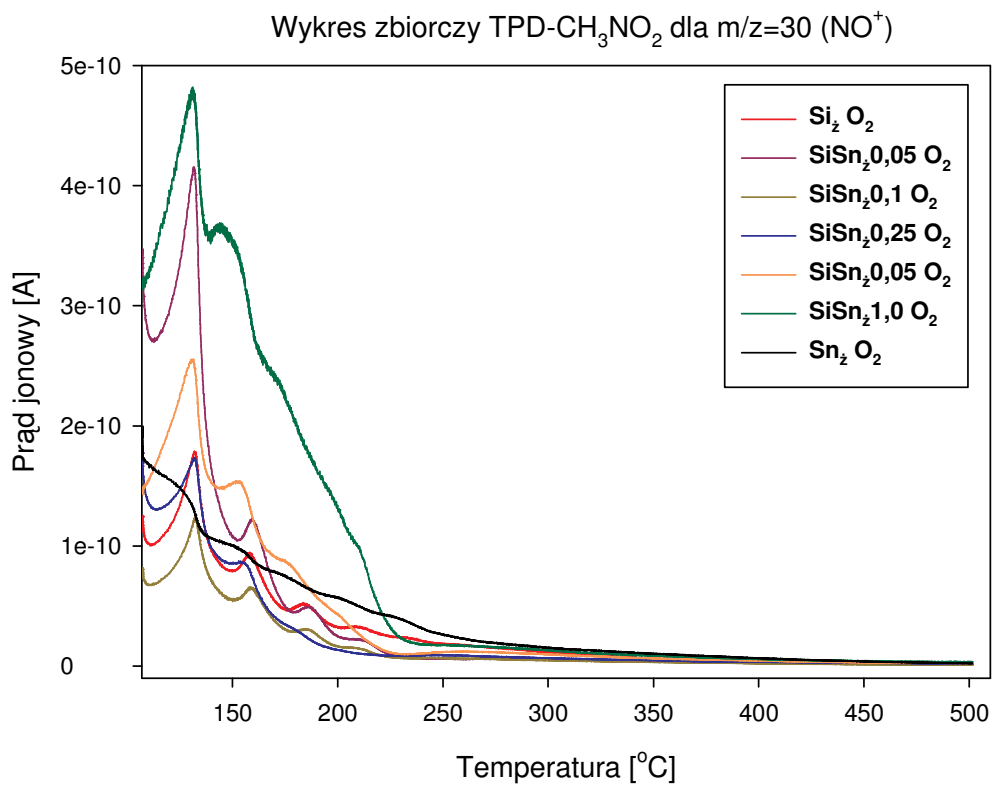
Rysunek 87. Możliwa adsorpcja nitrometanu na SiO₂

Przyjmując założenie niedysocjacyjnej adsorpcji nitrometanu na układach o słabszych centrach zasadowych, wydaje się, że temperatura desorpcji nitrometanu może być wskaźnikiem różnic zasadowości takich centrów (przynajmniej w obrębie tego samego typu układów).

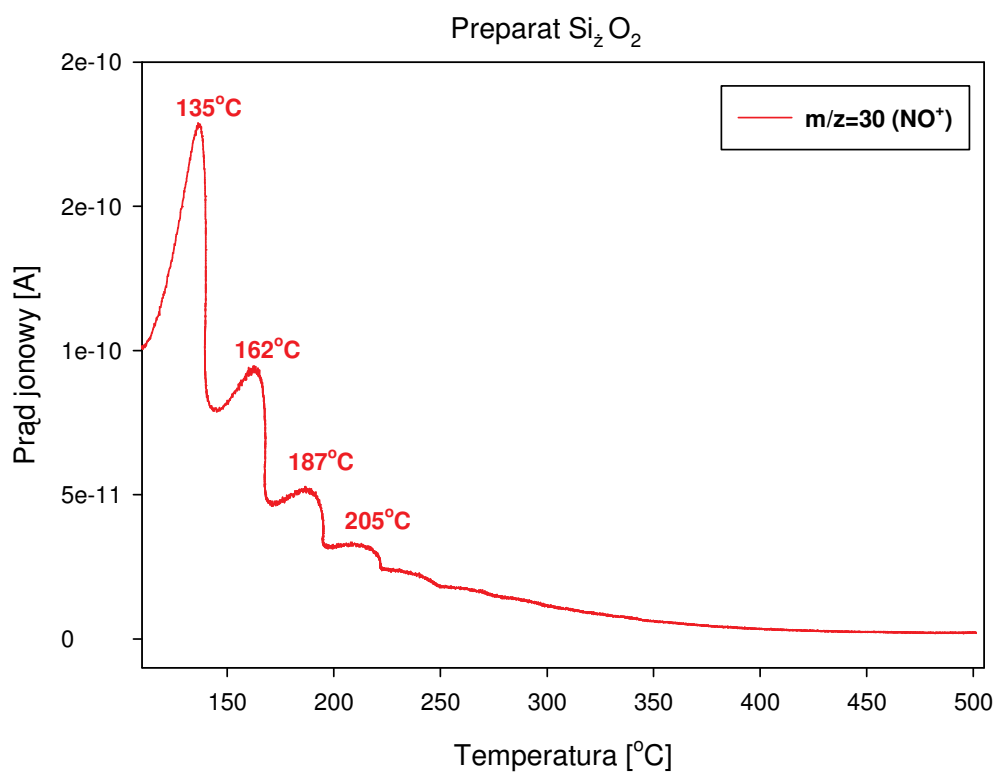
Na profilu zbiorczym TPD nitrometanu widać, że piki przy około 135⁰C występują w przypadku wszystkich układów. Można je przypisać nitrometanowi zaadsorbowanemu fizycznie.

Warto zauważyć, że na powierzchni czystego żelu krzemionkowego występują trzy typy centrów zasadowych o różnej mocy (reprezentowane przez piki desorpcyjne odpowiednio w temperaturach 162, 187 i 205⁰C na **Rys.89**). Dla binarnych układów tlenkowych zawierających niewielką ilość SnO₂ (SiSn₂0,05 O₂ i SiSn₂0,1 O₂) temperatury desorpcji są prawie identyczne jak dla Si₂ O₂. Począwszy od układu SiSn₂0,25 O₂ obserwuje się przesunięcie temperatur desorpcji w kierunku ich niższych wartości. Zwiększenie udziału SnO₂ w układzie prowadzi również do zmniejszenia różnorodności centrów zasadowych.

Potwierdzenie powyższej koncepcji powinny dać analogiczne eksperymenty w termoprogramowanym układzie IR-MS budowanym w grupie badawczej prof. dr hab. P. Kirszensztejna.

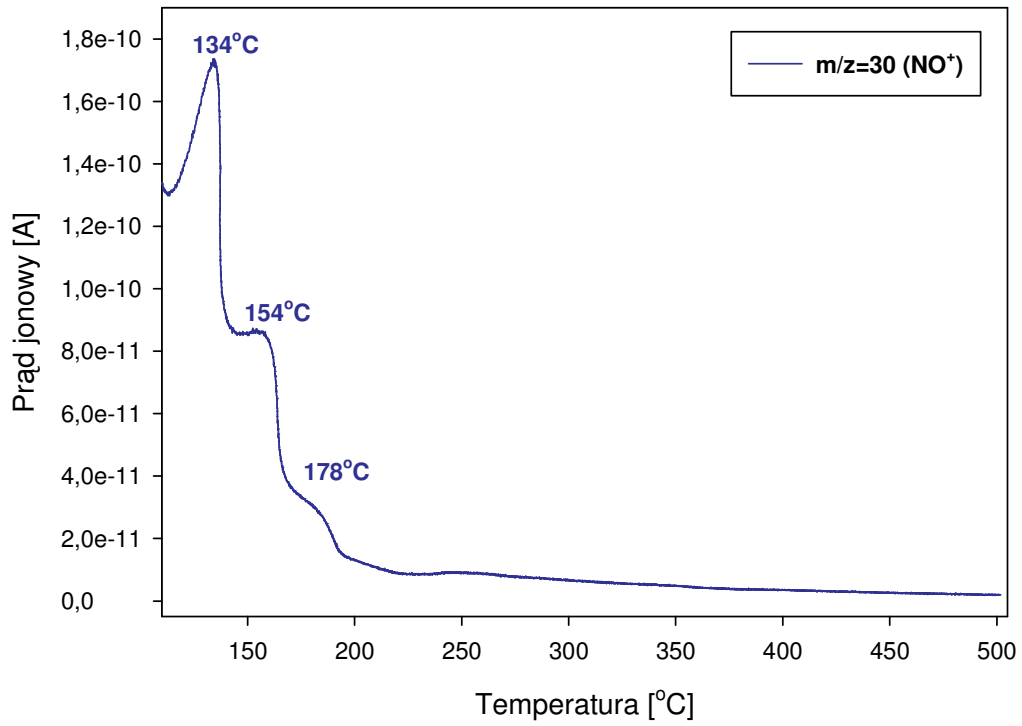


Rysunek 88. Wykres zbiorczy TPD-CH₃NO₂ otrzymanych preparatów



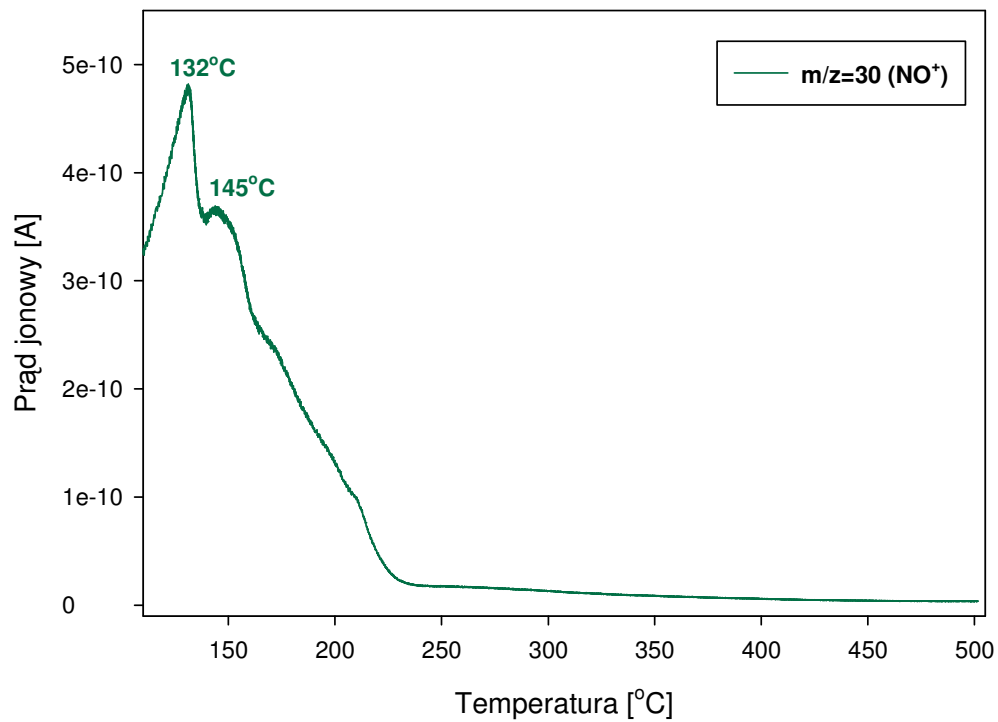
Rysunek 89. Wykres TPD-CH₃NO₂ Si_z O₂

Preparat $\text{SiSn}_z0,25 \text{ O}_2$



Rysunek 90. Wykres TPD-CH₃NO₂ SiSn_z 0,25 O₂

Preparat $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$



Rysunek 91. Wykres TPD-CH₃NO₂ SiSn_z 1,0 O₂

Tabela 21. Temperatury desorpcji użytych cząsteczek sond o charakterze kwasowym

Centra zasadowe		
Próbka	Maksima desorpcji [⁰ C]	
	Kwas octowy	Nitrometan
Si _z O ₂	146, 163, 459	135, 162, 187, 205
SiSn _z 0,05 O ₂	148, 168, 398	136, 162, 186, 205
SiSn _z 0,1 O ₂	146, 167, 395	135, 162, 186, 205
SiSn _z 0,25 O ₂	143, 332, 363	134, 154, 178
SiSn _z 0,5 O ₂	144, 163, 356	132, 150, 172
SiSn _z 1,0 O ₂	137, 158, 348	132, 145
Sn _z O ₂	-	-

5.3. Termoprogramowana desorpcja pirydyny

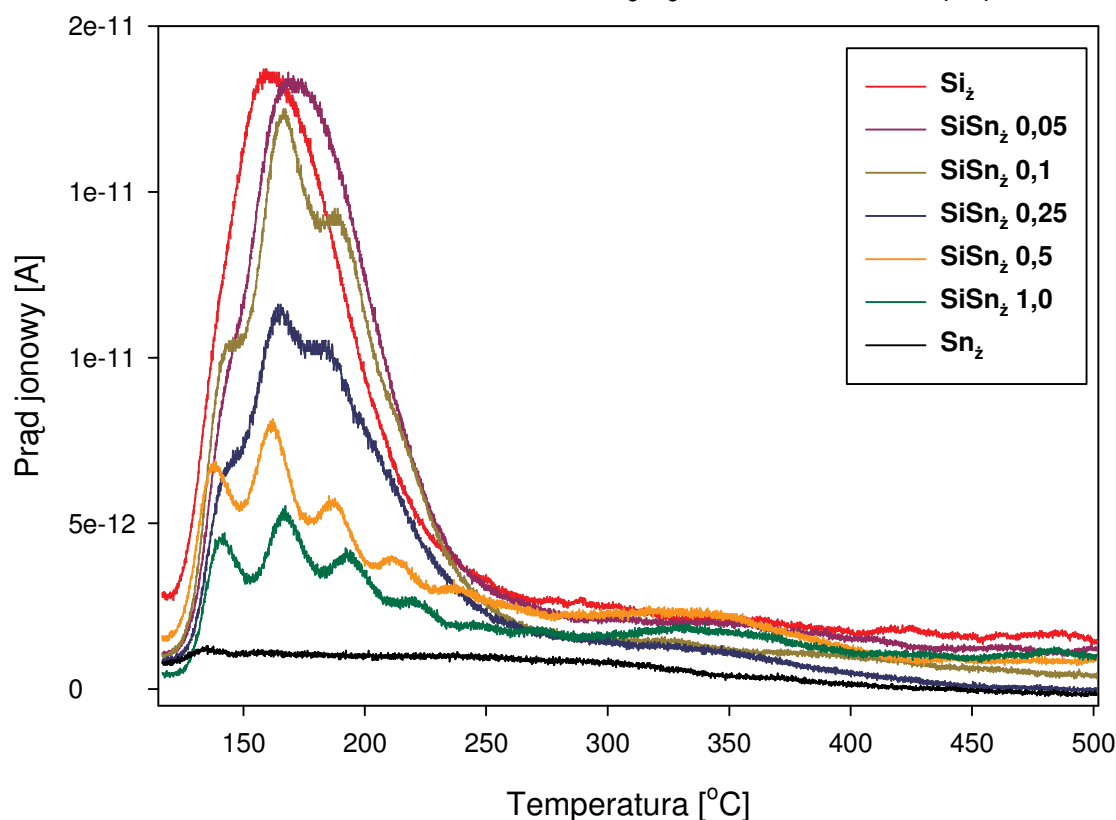
Większość doniesień literaturowych dotyczących termoprogramowanej desorpcji pirydyny związana jest z badaniem powierzchni superkwasowych. Biorąc pod uwagę fakt, że w planach niniejszej dysertacji znajdowały się eksperymenty w podczerwieni, celowym wydawało się przeprowadzenie również badań TPD z użyciem tego samego elementu sondującego.

Na **Rys.92** przedstawiono profile termodesorpcyjne dla wszystkich badanych układów żelowych. Z analizy powyższego wykresu wyraźnie wynika, że dla czystego żelu cynowego nie obserwuje się żadnych pików desorpcyjnych, co może sugerować brak centrów kwasowych na jego powierzchni. Przeciwnie do tego są wyniki dla czystego żelu SiO₂, gdzie na profilu TPD obserwuje się jedno szerokie pasmo z maksimum przy 161⁰C. Dla tego preparatu można również zaobserwować największą powierzchnię pod krzywą desorpcyjną, co wskazuje na fakt, że ilość zaadsorbowanej pirydyny jest w tym przypadku największa. W niewielkim stopniu różni się od niego profil desorpcyjny dla tlenkowego układu binarnego z najmniejszym udziałem składnika SnO₂. Dalsza inkorporacja modyfikującego składnika do matrycy SiO₂ prowadzi do sukcesywnego zmniejszania ilości adsorbowanej pirydyny. Począwszy od preparatu SiSn_z0,1 O₂ obserwuje się już wielomodalny kształt profili desorpcyjnych, gdzie dla wspomnianego preparatu widoczne są trzy maksima desorpcyjne przy temperaturach 145, 168 i 188⁰C, które świadczą o istnieniu kilku stanów adsorpcyjnych,

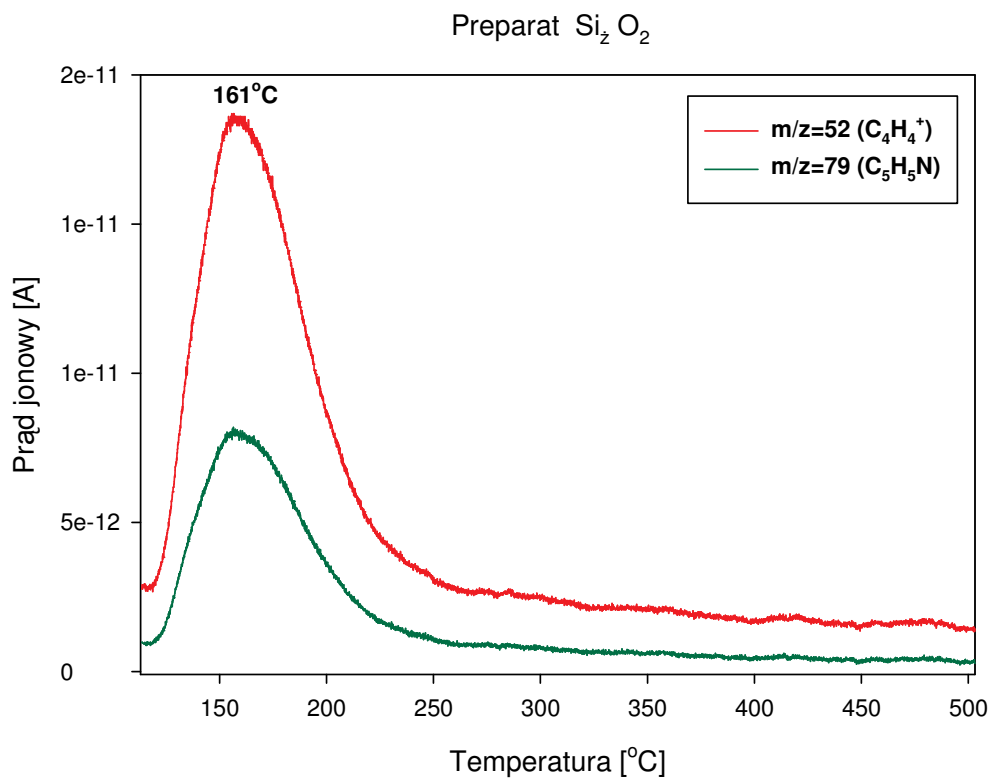
a zatem kilku różnych centrów kwasowych o różnej sile wiązania cząsteczki sondy. Wszystkie te pasma przesuwają się w kierunku wyższych temperatur dla preparatów z dużym udziałem składnika cynowego ($\text{SiSn}_z0,5 \text{ O}_2$ i $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$). Dodatkowo dla tych preparatów widoczne są słabe piki desorpcyjne w temperaturze około 220 i 240 $^\circ\text{C}$, co mogłoby sugerować pojawienie się niewielkiej ilości mocniejszych centrów kwasowych (**Rys.95**).

Uzyskane rezultaty w dużym stopniu pokrywają się z doniesieniami Vansant'a i współpracowników [217] wskazujących, że pirydyna desorbuje się z powierzchni żelu krzemionkowego w dwustopniowym procesie. Pierwsze maksimum desorpcji występuje przy temperaturze ok. 60-90 $^\circ\text{C}$ a drugie przy 150-180 $^\circ\text{C}$, co związane jest z obecnością na powierzchni SiO_2 izolowanych i sąsiadujących (wycylnych) grup OH. W przypadku żelu $\text{Si}_z \text{ O}_2$ otrzymanego przez mnie obecny jest pik przy 161 $^\circ\text{C}$, który mieści się w zakresie podanym przez Vansant'a. Nieobecność piku z zakresu 60-90 $^\circ\text{C}$ spowodowana jest brakiem rejestracji widma w temperaturze poniżej 100 $^\circ\text{C}$.

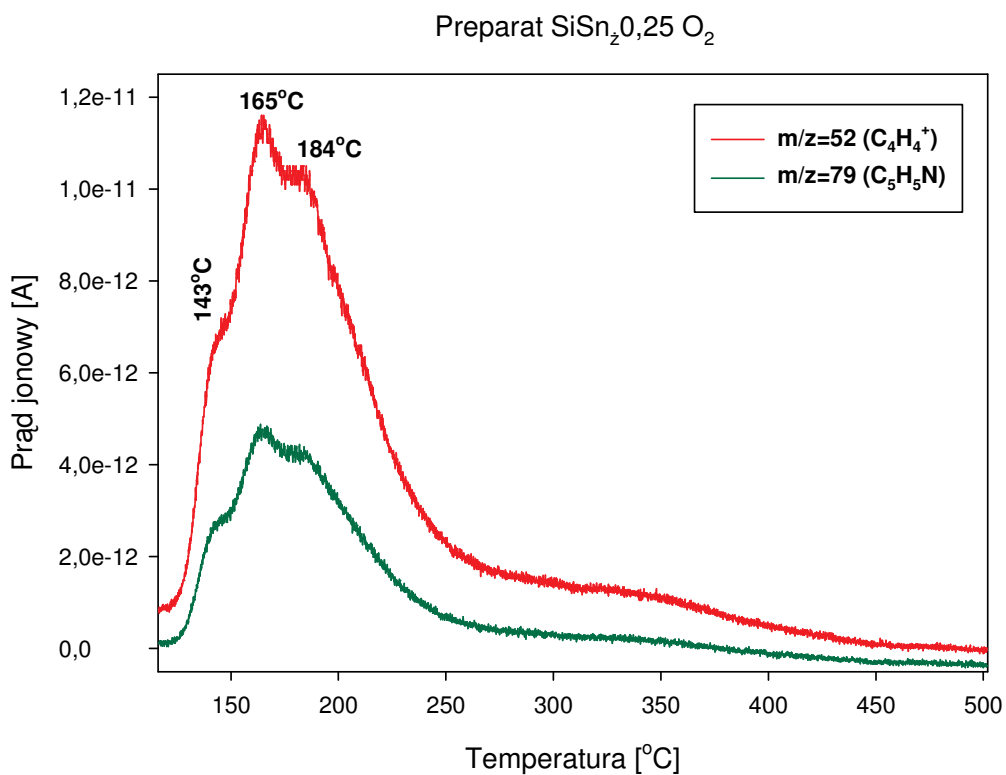
Wykres zbiorczy TPD- $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$ dla m/z 52 (C_4H_4^+)



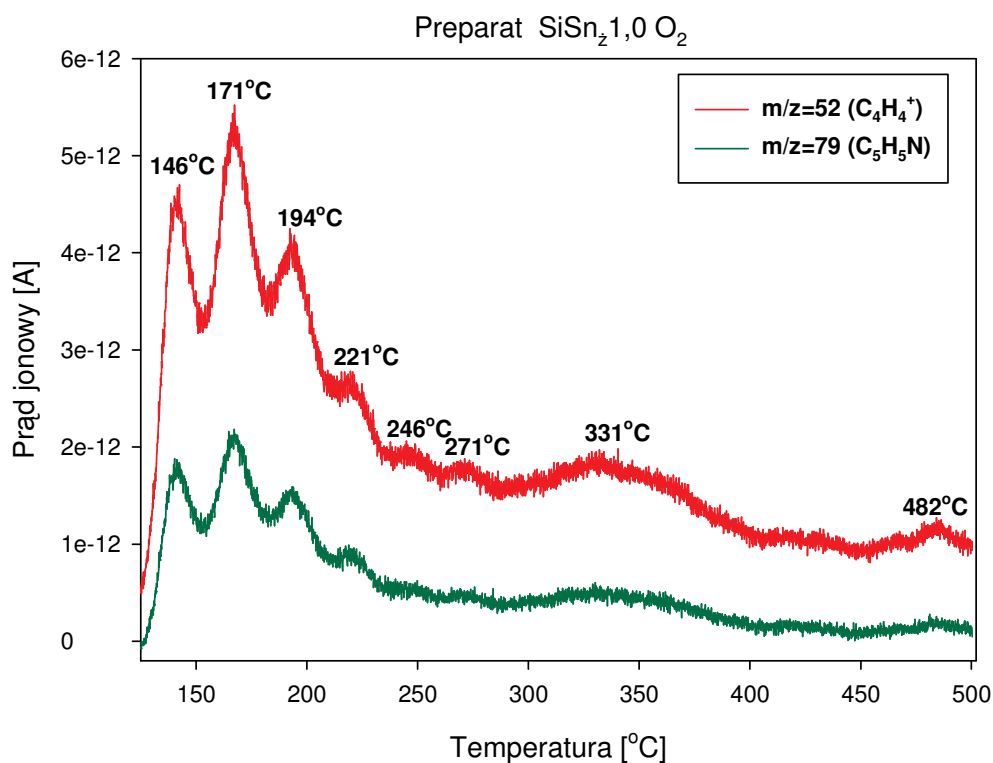
Rysunek 92. Wykres zbiorczy TPD- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ otrzymanych preparatów



Rysunek 93. Wykres TPD- $\text{C}_5\text{N}_5\text{N}$ Si_zO_2



Rysunek 94. Wykres TPD- $\text{C}_5\text{N}_5\text{N}$ $\text{SiSn}_{z0,25}\text{O}_2$



Rysunek 95. Wykres TPD- $\text{C}_5\text{N}_5\text{N}$ $\text{SiSn}_{2,1,0} \text{O}_2$

5.4. Termoprogramowana desorpcja acetonitrylu

Wybór acetonitrylu został dokonany z kilku powodów. Po pierwsze acetonitryl jest cząsteczką sondą adsorbującą się głównie na miejscach kwasowych Lewisa, podczas gdy z centrami kwasowymi Brønsteda oddziałuje ona słabo [218,219]. Po drugie jest on słabą zasadą, która może rozróżnić różne stopnie silnej kwasowości. Poza tym jego wielkość i struktura jest zbliżona do typowych reagentów stosowanych w reakcjach katalitycznych, a dodatkowo nie ulega on rozkładowi lub oligomeryzacji nawet w temperaturze 350°C , co czyni go również bardzo użyteczną sondą w technice TPD. Jak dotychczas był on stosowany jako sonda o charakterze zasadowym w eksperymentach wykorzystujących spektroskopię IR, jak i NMR. Jedyne doniesienia literaturowe odnoszące się do badań TPD z wykorzystaniem acetonitrylu związane są z pracami Gabriele Ritter [220]. Dla czystej krzemionki obserwowała ona pojedynczy pik desorpcyjny, przypisując go do desorpcji acetonitrylu związanego z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi.

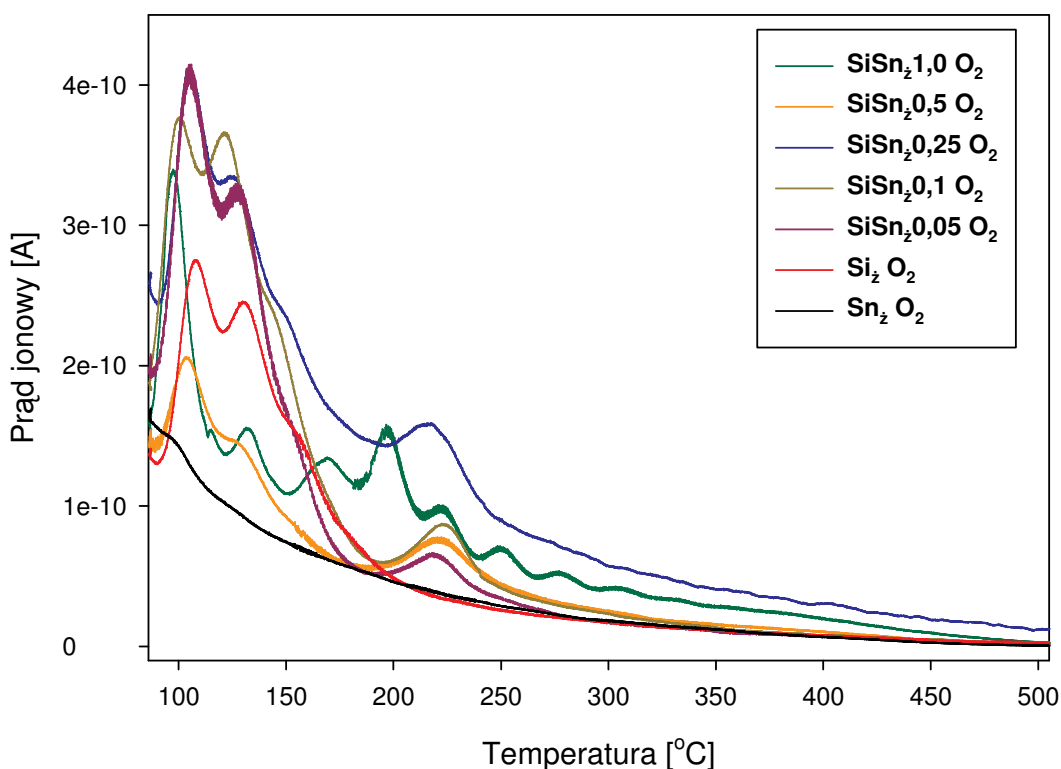
W odróżnieniu do prac Ritter, w przypadku żelu krzemionkowego syntetyzowanego w naszym laboratorium profile termodesorpcyjne dla $m/z=40$ charakteryzują się dwoma maksimumami przy temperaturach 112 i 136°C . Powyższa różnica może być konsekwencją innej morfologii powierzchni naszego żelu (powierzchnia BET około $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) w odniesieniu do

preparatu komercyjnego (o powierzchni BET wynoszącej $330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) stosowanego w badaniach Ritter. Wydaje się, że powyższe dwa maksima związane są ze słabą adsorpcją na centrach kwasowych Brønsteda, co potwierdzałyby rezultaty eksperymentu z pirydyną jako cząsteczką sondującą.

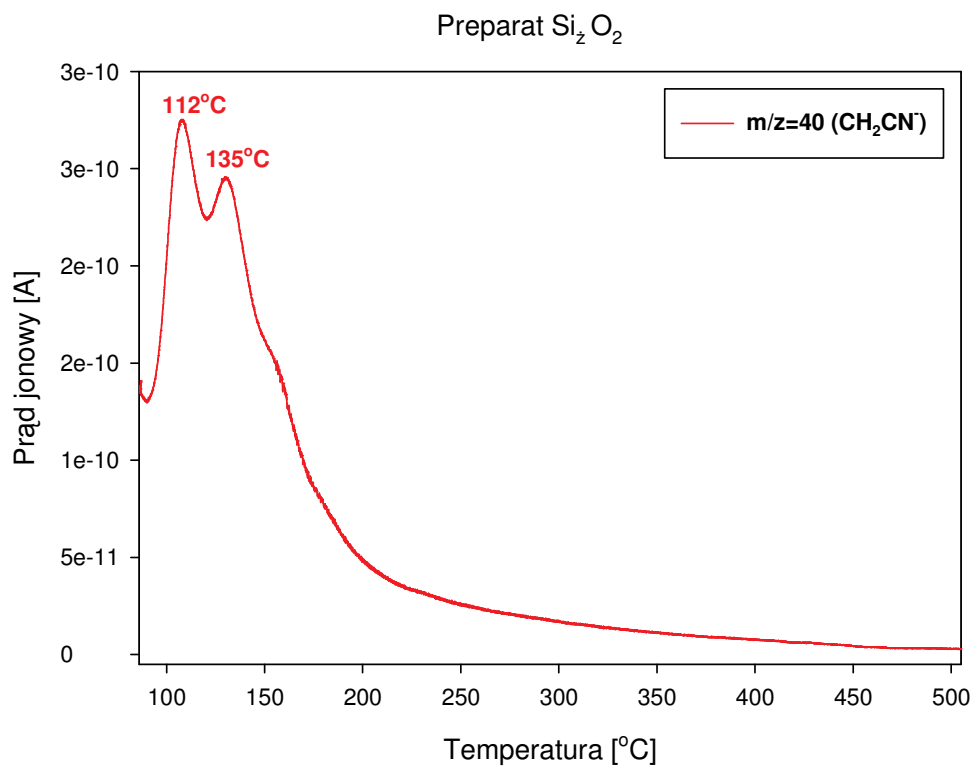
Począwszy od preparatu $\text{SiSn}_20,05 \text{ O}_2$ pojawia się nowe niewielkie maksimum desorpcji przy temperaturze około 220°C . Pik ten można przypisać do nowego miejsca sorpcji wytworzonego w wyniku dodania składnika cynowego do matrycy krzemionkowej i związany jest on z generowaniem nowych centrów kwasowych typu Lewisa. Natomiast na wykresie TPD- CH_3CN $\text{SiSn}_21,0 \text{ O}_2$ (Rys.99) widać już kilka nowych, małych i nieostrych pików, które pojawiają się w wyższych temperaturach (max. 282°C). Wyższa temperatura desorpcji sugeruje silniejszą interakcje acetonitrylu z miejscami kwasowymi Lewisa.

Termodesorpcyjne profile MS w przypadku fragmentów $m/z=41,39$ nie zostały zamieszczone w niniejszej pracy, gdyż są one podobne jak dla $m/z=40$. Różnią się tylko w niewielkim stopniu intensywnością.

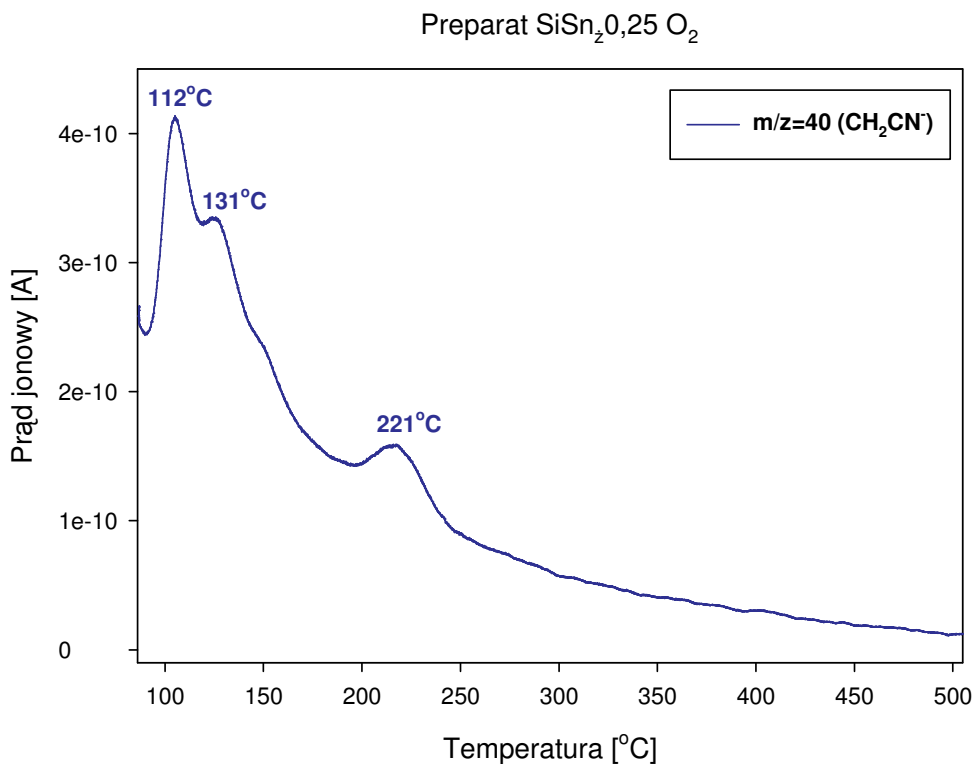
Wykres zbiorczy TPD- CH_3CN dla $m/z=40$ (CH_2CN^-)



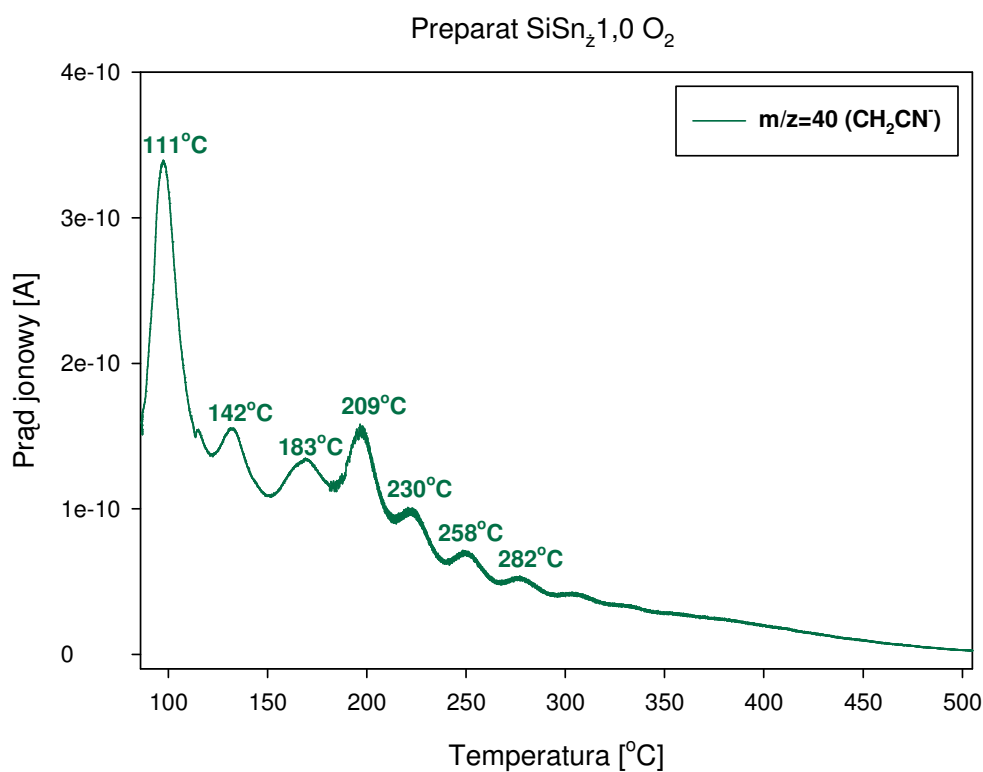
Rysunek 96. Wykres zbiorczy TPD- CH_3CN otrzymanych preparatów



Rysunek 97. Wykres TPD- CH_3CN Si_2O_2



Rysunek 98. Wykres TPD- CH_3CN $\text{SiSn}_{2,0,25}\text{O}_2$



Rysunek 99. Wykres TPD-CH₃CN $\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$

Tabela 22. Temperatury desorpcji użytych cząsteczek sond o charakterze zasadowym

CENTRA KWASOWE		
Próbka	Maksima desorpcji [°C]	
	Pirydyna	Acetonitryl
$\text{Si}_z \text{O}_2$	161	112, 135
$\text{SiSn}_z0,05 \text{O}_2$	167	112, 135, 223
$\text{SiSn}_z0,1 \text{O}_2$	145, 168, 188	111, 135, 230
$\text{SiSn}_z0,25 \text{O}_2$	143, 165, 184	112, 131, 221
$\text{SiSn}_z0,5 \text{O}_2$	145, 167, 191, 215, 238, 330	111, 130, 221
$\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$	146, 171, 194 221, 246, 271 331, 482	111, 142, 183, 209, 230, 258, 282
$\text{Sn}_z \text{O}_2$	-	-

6. Spektroskopia w podczerwieni

Chemiczne właściwości tlenków są determinowane elektronową strukturą pierwiastków tworzących wiązania z tlenem, ale i także geometrią struktury ciała stałego. Stopień transferu elektronu z metalu do tlenu, który określa stopień jonowości lub kowalencyjności wiązania M-O, zależy od natury kationu i jego liczby koordynacyjnej, a te z kolei określają właściwości tlenkowego układu. Te parametry różnią się w masie i na powierzchni preparatu, ponieważ powierzchnia sama w sobie może być rozważana jako typ defektu krystalicznej sieci. Nie ma wątpliwości, że chemiczna reaktywność powierzchni tlenku jest związana głównie z obecnością koordynacyjnie nienasyconych kationów i anionów na powierzchni. Ogólnie rzecz biorąc, to właściwości powierzchni określają chemiczne właściwości tlenków. Zasadniczo, makroskopowe właściwości takich układów są dobrze scharakteryzowane i istnieje wiele książek zawierające te dane.

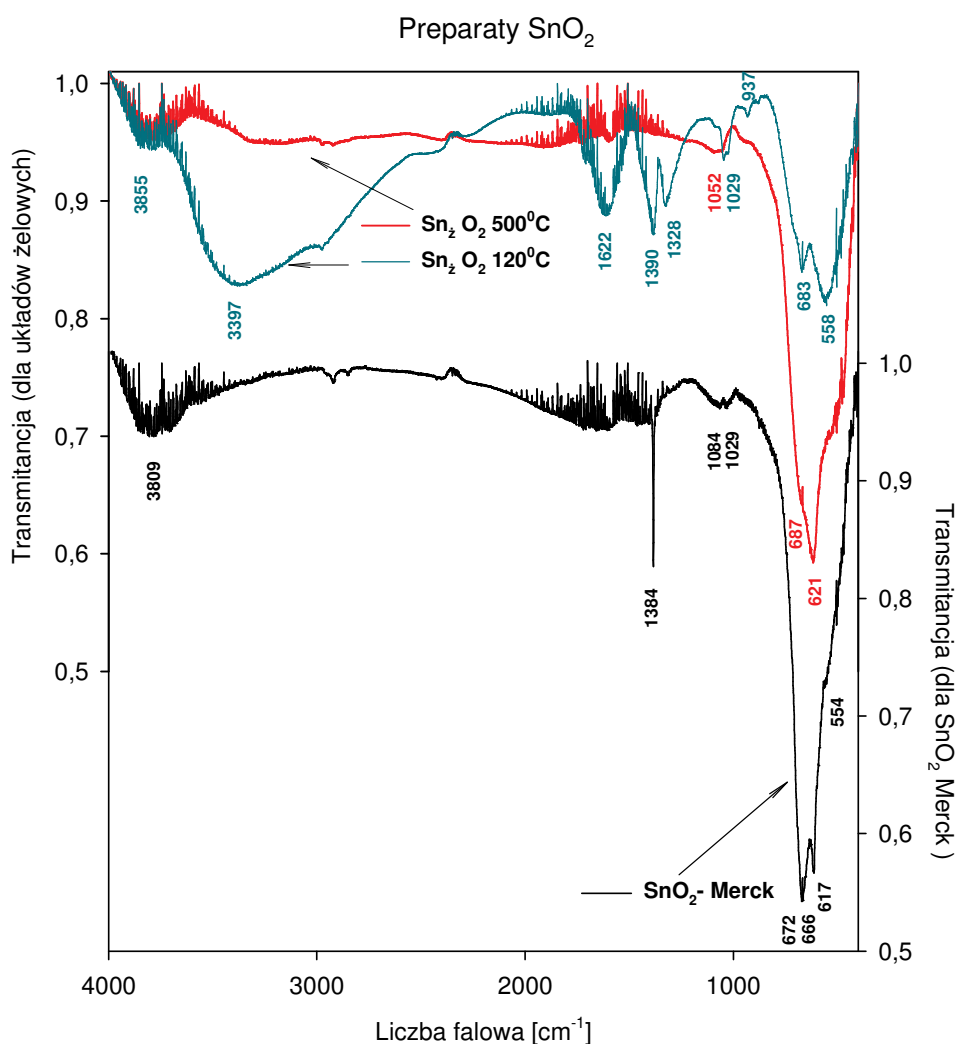
Jak to wykazano, takie informacje można uzyskać jedynie metodami spektroskopowymi. Ważną rolę odgrywają tutaj wysokoczułe metody spektroskopii molekularnej, takie jak FT-IR oraz rozwinięta w ostatnich latach laserowa spektroskopia Ramana.

6.1. Badania preparatów w postaci pastylek z KBr

Na **Rys.100** przedstawione są widma: żelu SnO₂ suszonego w temperaturze 120⁰C oraz wygrzewanego w 500⁰C jaki i SnO₂ firmy Merck niepoddawanego żadnej obróbce termicznej. Na wszystkich widmach zauważamy brak pików związanych z drganiami pochodzącymi od wolnych cząsteczek wody (3651 i 1595 cm⁻¹). Jedyne pasmo, które dowodzi o obecności wody na powierzchni tlenkowej, występuje przy ok. 1620 cm⁻¹. Jest ono widoczne tylko w przypadku dwutlenku cyny suszonego w temperaturze 120⁰C. Pasma obecne przy około 3800 cm⁻¹ są wynikiem dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek wody, która prowadzi do tworzenia się hydroksylowanych powierzchni tlenkowych. Są one związane z obecnością na powierzchni dwutlenku cyny terminalnych grup OH (ν_{OH} Sn-OH) [224]. Drgania zginające terminalnych grup OH widoczne są jedynie w przypadku żelu SnO₂ suszonego w temperaturze 120⁰C i występują przy 937 cm⁻¹. Na pozostałych dwóch widmach są one zauważalne jako małe przegięcia obecne odpowiednio przy 936 i 934 cm⁻¹. Według literatury [224-226] dla próbki SnO₂ suszonej w 120⁰C powinniśmy otrzymać szerokie pasmo przy około 3400 cm⁻¹ związane z obecnością mostkowych grup hydroksylowych Sn-OH i tak też jest. Grupy te są częściowo związane wiązaniem wodorowym OH...O, co ujawnia się występowaniem obszaru 2900–3400 cm⁻¹ [227]. Pasma związane z drganiami rozciągającymi

mostkowych grup Sn-OH są widoczne w przypadku próbki żelut SnO₂ kalcynowanego w temperaturze 500⁰C przy blisko 2920 i 2975 cm⁻¹. Nieobecne są pasma, które decydują o drganiach sieciowych (1000, 1060, 1120, 1370, 1520 cm⁻¹). Pik, który może być związany z drganiami sieciowymi jest obserwowany tylko na widmie SnO₂ firmy Merck przy 1384 cm⁻¹.

W niniejszej pracy, w przypadku preparatów cynowych, grupy OH interpretowane są pod względem hydroksyli obecnych na powierzchni rutylu [100] i [101] (obie płaszczyzny zawierają klastery trzech grup OH związanych z każdym powierzchniowym atomem Sn) i płaszczyzną [110], (która zawiera zarówno izolowane jak i bliźniacze pary grup OH związane z powierzchniowym atomem Sn).



Rysunek 100. Widma IR preparatów SnO₂

Pasma obecne przy 554 i 558 cm⁻¹ odpowiednio na widmie SnO₂ firmy Merck i żelut SnO₂ wygrzewanego w temperaturze 500⁰C odpowiadają drganiom zginającym terminalnych grup Sn-O. Natomiast pasma przy 617 cm⁻¹ (SnO₂ Merck) i 621 cm⁻¹ (Sn₂ 500⁰C) odpowiadają drganiom rozciągającym Sn-O-Sn, a przy 666 i 669 cm⁻¹ (dla poszczególnych próbek)

drzaniom rozciągającym O-Sn-O. Pasma przy 672 i 687 cm^{-1} przypisujemy drzaniom rozciągającym Sn-O.

Na **Rys.101** przedstawiono widma FT-IR: $\text{Si}_z \text{O}_2$ oraz dwóch dwuskładnikowych układów $\text{SiSn}_z0,25 \text{O}_2$ i $\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$. Dla tych preparatów obserwujemy pojawienie się odpowiednio pasm: 3445, 3436, 3428 cm^{-1} , które przypisujemy drzaniom rozciągającym grup OH. Obecność pasm przy 1637, 1640, 1636 cm^{-1} odpowiada natomiast drzaniom zginającym grup hydroksylowych. Według C.C. Perry'ego [228] charakterystyczny pik 1081 cm^{-1} i jego niewielkie przegięcie przy 1195 cm^{-1} można przypisać asymetrycznym drzaniom rozciągającym trójwymiarowej sieci Si-O-Si. Przy czym maksimum przy 1081 cm^{-1} pochodzi od poprzecznych modów optycznych a niewielkie przegięcie przy około 1200 cm^{-1} od podłużnych modów optycznych. Drzaniom symetrycznym rozciągającym sieci Si-O-Si odpowiada pasmo przy około 800 cm^{-1} [229,230], które występuje na naszym widmie przy 807 cm^{-1} dla czystego żelu krzemowego $\text{Si}_z \text{O}_2$ oraz dla preparatu $\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$ i 802 cm^{-1} dla $\text{SiSn}_z0,25 \text{O}_2$. Drzania zginające Si-O-Si dla $\text{Si}_z \text{O}_2$ i $\text{SiSn}_z0,25 \text{O}_2$ obserwujemy przy 472 cm^{-1} . W przypadku układu żelowego $\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$ pasmo to jest nieznacznie przesunięte w stronę niższych liczb falowych i pojawia się przy 467 cm^{-1} . Według literatury [230,231] pasmo z maksimum 960 cm^{-1} (961 cm^{-1} na widmie $\text{Si}_z \text{O}_2$ i 972 cm^{-1} na widmie $\text{SiSn}_z1,0 \text{O}_2$) można przypisać powierzchniowym grupom Si-O $\bar{\cdot}$.

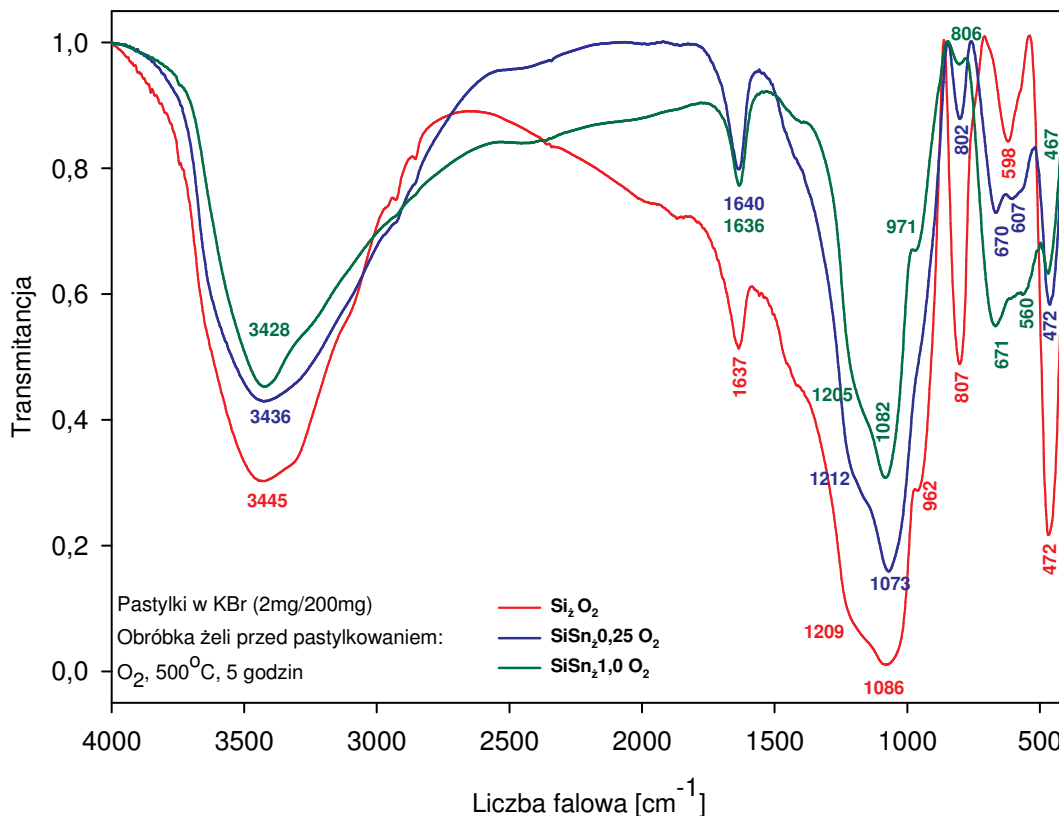
Wraz ze zwiększeniem ilości dwutlenku cyny w układzie obserwujemy zmniejszanie się intensywności pasm charakterystycznych dla drgań Si-O-Si (dla czystego żelu $\text{Si}_z \text{O}_2$ obecne są one przy 1086, 807 i 472 cm^{-1}). Natomiast przesunięcie tych pasm w kierunku wyższych liczb falowych według niektórych autorów [228,232] jest bardzo często rezultatem obróbki termicznej. Przesunięcie charakterystycznych wibracji Si-O-Si w stronę niższych liczb falowych może być z kolei wynikiem wprowadzenia drugiego tlenku metalu do układu i osłabienia wiązania Si-O-Si. Pasma 1086 i 807 cm^{-1} dla czystego $\text{Si}_z \text{O}_2$ są przesunięte odpowiednio do 1073 i 802 cm^{-1} dla układu $\text{SiSn}_z0,25 \text{O}_2$ i do 1082 i 806 cm^{-1} dla preparatu żelowego z równowagowym stosunkiem molowym obu składników.

Brak przesunięcia pasm charakterystycznych dla drgań Si-O-Si może sugerować, że: a) czynnik cynowy nie zastępuje atomów krzemu w strukturze Si-O-Si (analogicznie do wniosków Liu i jego współpracowników [233]); b) w dwuskładnikowym układzie żelowym ($\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$) składnik cynowy nie osłabia mocy wiązań Si-O w strukturze szkieletowej [230].

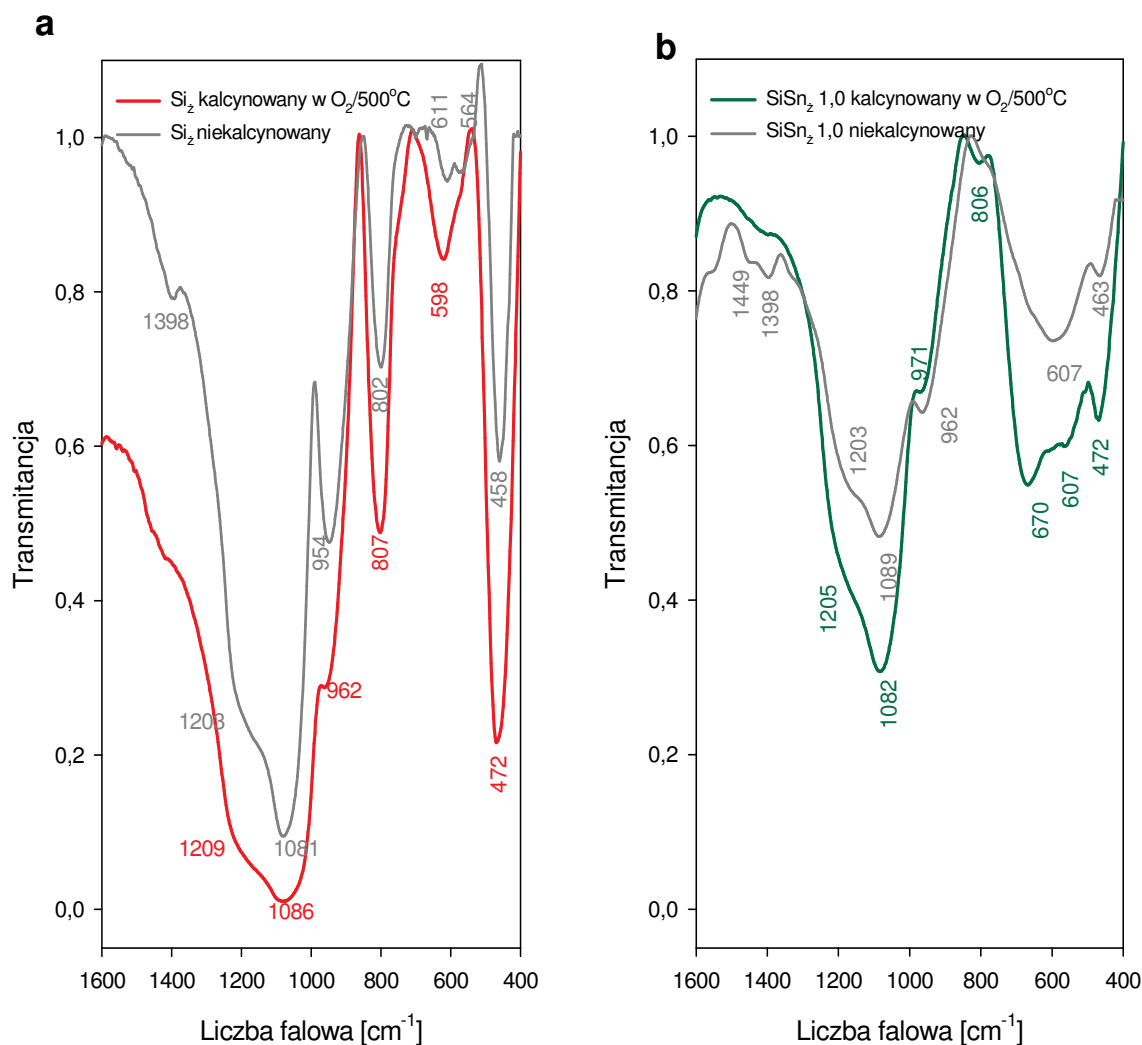
W przypadku, kiedy drugi tlenek metalu posiada porównywalną zdolność żelowania do pierwszego (np. dwutlenek krzemu i dwutlenek cyny) możemy oczekiwać zmian w

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Drgania podstawowe
467 472 472	δ (Si-O-Si) lub δ (O-Si-O)
560	ν (Sn-O, T)
598	ν (Si-O-H) szkieletowe
607	ν (Sn-O)
671 670	ν (Sn-O)
807 806 802	ν_{sym} (Si-O-Si)
962 971	ν (Si-O-H) powierzchniowe
1086 1082 1073	ν_{asym} (Si-O-Si) mody poprzeczne
1209 1205 1212	ν_{asym} (Si-O-Si) mody podłużne
ok.1640	δ (OH)
3000-3750	ν (OH)

strukturze Sn-O-Sn. Na **Rys.100** widzimy pasmo przy 621 cm⁻¹ obserwowane dla czystego żel cynowego kalcynowanego w temperaturze 500⁰C, które dla SiSn_z1,0 O₂ jest przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych (671 cm⁻¹) (**Rys.101**). Jeśli porównamy na widmie IR obszar 500-800 cm⁻¹ dla Sn_z O₂ suszonego w temperaturze 120⁰C i kalcynowanego w temperaturze 500⁰C to możemy zauważyć, że podwyższenie temperatury prowadzi do zwiększenia intensywności pasm prezentowanych w tym obszarze liczb falowych (**Rys.100**). Sugeruje to, że procesy dehydratacji/dehydroksylacji są odpowiedzialne za tworzenie się połączeń Sn-O-Sn i Sn-O-Si.



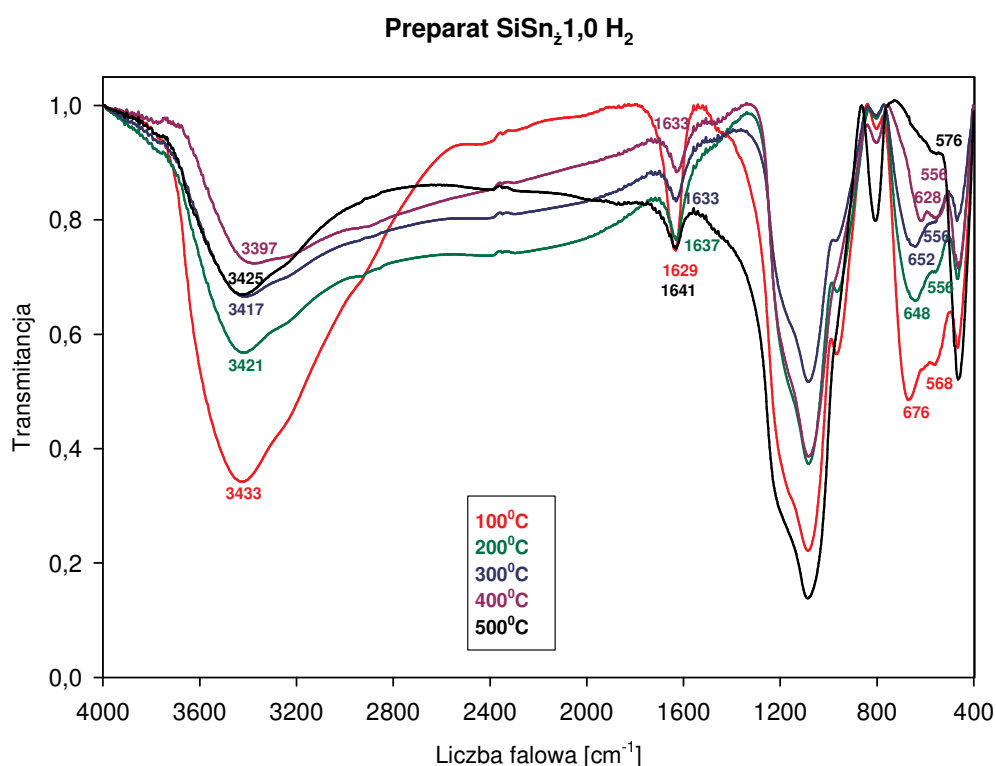
Rysunek 101. Widmo zbiorcze IR wybranych preparatów



Rysunek 102. Widma IR preparatów kalcynowanych i nie poddanych żadnej obróbce **a)** Si₂ **b)** SiSn₂1,0

W obszarze 1500-500 cm⁻¹ dla układów niekalcynowanych (**Rys.102**), możemy zaobserwować pojawienie się pasm związanych z „organicznymi” pozostałościami wynikającymi z syntezy układu, które znikają w przypadku układów kalcynowanych w 500^oC. Po obróbce termicznej w atmosferze tlenu zanikają pasma przy około 960 cm⁻¹ związane z powierzchniowymi grupami SiO⁻, przy 1398 cm⁻¹ odpowiadające symetrycznym drganiom rozciągającym grup COO⁻ oraz przy 1450 cm⁻¹, które można przypisać drganiom zginającym grup -CH₂ i -CH₃. Kalcynacja w tlenie powoduje w przypadku preparatu Si₂ usunięcie pasm przy 564 cm⁻¹ i 611cm⁻¹ i pojawienie się w ich miejsce piku przy 598 cm⁻¹ związanego z rozciągającymi drganiami szkieletowymi Si-O. Natomiast po obróbce temperaturowej w tlenie zwiększają swoją intensywność pasma związane ze wszystkimi drganiami Si-O-Si.

W przypadku widm preparatów wygrzewanych w atmosferze wodoru w temperaturze 500⁰C pojawiają się takie same pasma jak w przypadku układów żelowych wygrzewanych w tlenie, w tej samej temperaturze. W większości różnią się one tylko intensywnością. Na **Rys.103** widać, że dla układu żelowego SiSn_z1,0 H₂ intensywność pasm pochodzących od drgań rozciągających grup hydroksylowych przy około 3420 cm⁻¹ i od drgań zginających grup OH przy około 1620 cm⁻¹ zmniejsza się ze wzrostem temperatury, ponieważ następuje dehydratacja. Na widmie próbki SiSn_z1,0 wygrzewanej w atmosferze wodoru, w temperaturze 500⁰C nie pojawiają się pasma przy 670 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających O-Sn-O, przy około 620 cm⁻¹ od drgań rozciągających Sn-O-Sn oraz przy około 680 cm⁻¹ od drgań rozciągających Sn-O. Jest to wynikiem redukcji dwutlenku cyny do metalicznej cyny.



Rysunek 103. Wykres zbiorczy preparatu SiSn_z1,0 wygrzewanego w atmosferze redukcyjnej w różnych temperaturach.

6.2. Badania preparatów w postaci filmów żelowych

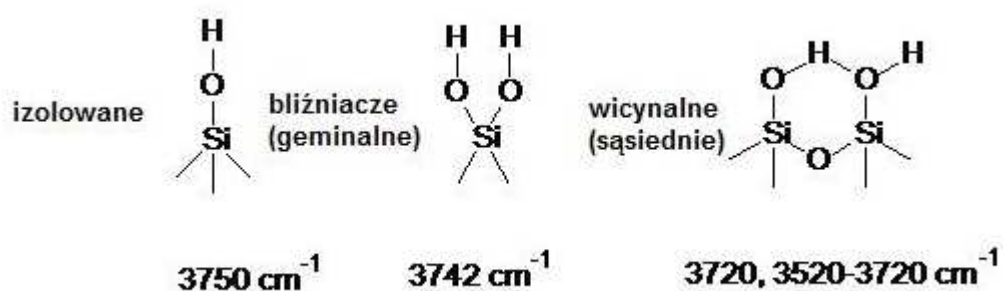
Na widmach transmisyjnych FT-IR wykonanych na filmach przedstawiony jest proces dehydratacji (**Rys.106-111**). Obecność grup hydroksylowych występujących na powierzchni żelowego tlenku po jego termicznym procesie dehydroksylacji jest zależna od dwóch czynników. Pierwszym z nich jest energia wiązania tych grup z powierzchnią, która jest wyznacznikiem ich kolejności odłączania się od powierzchni na skutek wzrostu temperatury. Natomiast drugi czynnik to symetria rozkładu grup hydroksylowych na powierzchni.

Po dehydroksylacji tlenku w wysokiej temperaturze, w trakcie której następuje usunięcie związanej wody, pasma odpowiedzialne za wibracje OH, (które mogą być uważane jako miejscowe wibracje zaadsorbowanego atomu H na powierzchni) są obserwowane przy wyższej częstotliwości niż te z obszaru (cutoff) absorpcji sieciowej. Dla większości tlenków, wibracje wiązań wyizolowanych grup hydroksylowych pojawiają się w widmie IR jako oddzielne pasma absorpcyjne.

Tlenki, które były wygrzewane w umiarkowanych temperaturach zawierają kilka innych pasm, których pojawienie się zależy od warunków preparatyki i temperatury obróbki wstępnej. Ogólnie można powiedzieć, że pasmo związane z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych w widmie IR, pojawia się przy niższej liczbie falowej, jest silniejsze w jednostkach zintegrowanej intensywności i poszerzone jeżeli grupa hydroksylowa bierze udział w oddziaływaniach o charakterze wiązania wodorowego.

Spektralne właściwości izolowanych grup hydroksylowych zależą od chemicznej struktury tlenku, a ich szczegółowa interpretacja umożliwia wysnucie wniosków na temat struktury powierzchni tlenku i jego aktywnych centrów. Najbardziej uogólnione potraktowanie wpływu krystalicznej struktury na widmo IR powierzchniowych grup OH zostało przedstawione przez Tsyganenko i Filimonov'a [234-235].

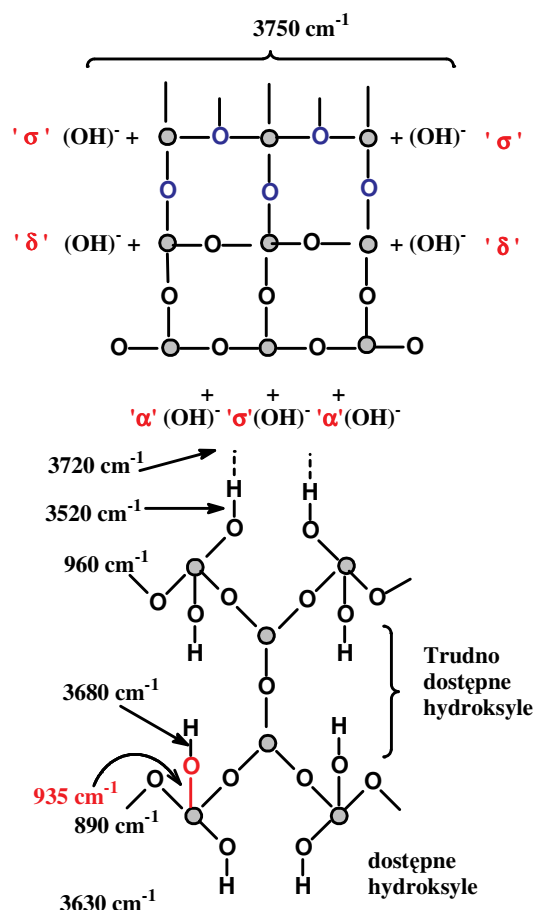
Zgodnie z pracami Zecchina i jego zespołu badawczego [236] pasma w regionie **3800-3650 cm^{-1}** odpowiadają drganiom rozciągającym grup OH, które nie biorą udziału w tworzeniu wiązania wodorowego. Te grupy to izolowane grupy OH i terminalne grupy hydroksylowe z pewną sekwencją wiązania wodorowego. Natomiast pasmo w regionie **3650-3200 cm^{-1}** jest charakterystyczne dla drgań rozciągających grup OH związanych wodorowym wiązaniem (wewnątrz i na zewnątrz).



Rysunek 104. Typy grup hydroksylowych obecnych na powierzchni krzemionki

W pełni hydroksylowana powierzchnia silikażelu składa się z warstwy grup silanolowych (SiOH) i fizycznie zaadsorbowanej wody. Grupy silanolowe pozostałe na powierzchni mogą istnieć w trzech różnych konfiguracjach przedstawionych na **Rys.104**.

Drgania zginające są również wykorzystywane do charakterystyki powierzchniowych grup hydroksylowych. Stąd też widma IR wolnych grup silanolowych (3745 cm^{-1}) posiadają pasma kombinacyjne z grupami δOH (deformujące w płaszczyźnie) jak i δOH (deformujące niebędące w płaszczyźnie) lub rotacyjne γOH .



Rysunek 105. Model struktury SiO₂

Wyniki procesów: dehydratacji, dehydroksylacji i rehydroksylacji dla amorficznej powierzchni krzemionki zostały przedstawione przez Zhuravlev'a i jego grupę badawczą w pracach [24].

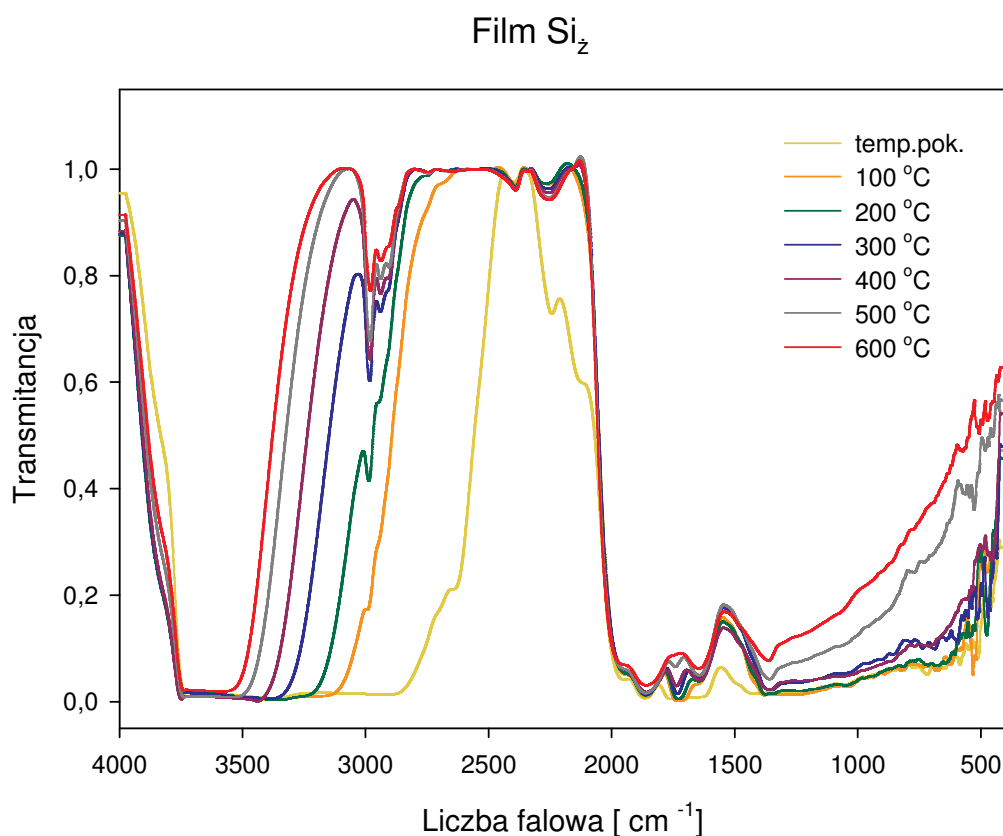
Widma żelowych filmów przedstawiono na **Rys.106-110**. Proces wygrzewania filmów prowadzono wewnątrz aparatu do podczerwieni, w którym zastosowano próżnię rzędu 10^{-5} Tr. W niniejszej pracy nie przedstawiono widm IR filmów SiSn₂0,5 i SiSn₂1,0, gdyż już w temperaturze pokojowej w próżni ulegały one popękaniu, co uniemożliwiło ich dalsze badanie w podczerwieni.

Zgodnie z pracami Chukin'a i Apretova [237] grupy hydroksylowe zasadowe i kwasowe odnoszą się do dwóch typów struktur: jon OH⁻ (przy 3750 cm^{-1}) może być przypisany do struktury szkieletowej, a słabo kwasowa grupa OH (przy około 3630 cm^{-1}) do struktury pasmowej. Pasma 3720 i 3520 cm^{-1} zostały określone jako oscylacje jonu OH⁻ i słabo kwasowej grupy Si-OH odpowiednio zakłócone przez wzajemne wiązanie wodorowe, dlatego zasugerowano, że te dwa składniki struktury silikażelu są ze sobą powiązane. Jeden z możliwych wariantów dwuskładnikowej struktury amorficznego SiO₂ przedstawiono na **Rys. 105**.

Zgodnie z oczekiwaniami w zakresie niższych temperatur otrzymano bardzo szerokie pasma w obszarze ok. 3800 – 2800 cm^{-1} . Są one wynikiem dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek wody, która prowadzi do tworzenia się hydroksylowanych powierzchni tlenkowych. Pasma te zmniejszały się i rozdzielały wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje stopniowy proces dehydratacji, ale w dalszym ciągu niemożliwe było przypisanie pasm określonym grupom hydroksylowym. Począwszy od temperatury 300 $^{\circ}\text{C}$ jedynie w przypadku filmów Si_z oraz $\text{SiSn}_z0,05$ pojawiają się na widmach pasma przy ok. 2980 i 2940 cm^{-1} dla żelu krzemionkowego i ok. 2950 i 2870 cm^{-1} dla preparatu $\text{SiSn}_z0,05$, które mogą pochodzić od grup hydroksylowych z mostkami wodorowymi. Dodatkowo na widmie filmu żelowego $\text{SiSn}_z0,05$ wygrzewanego w temperaturach 500 i 600 $^{\circ}\text{C}$ obecny jest pik przy 2335 cm^{-1} , który według literatury [238] można przypisać do drgań CO_2 .

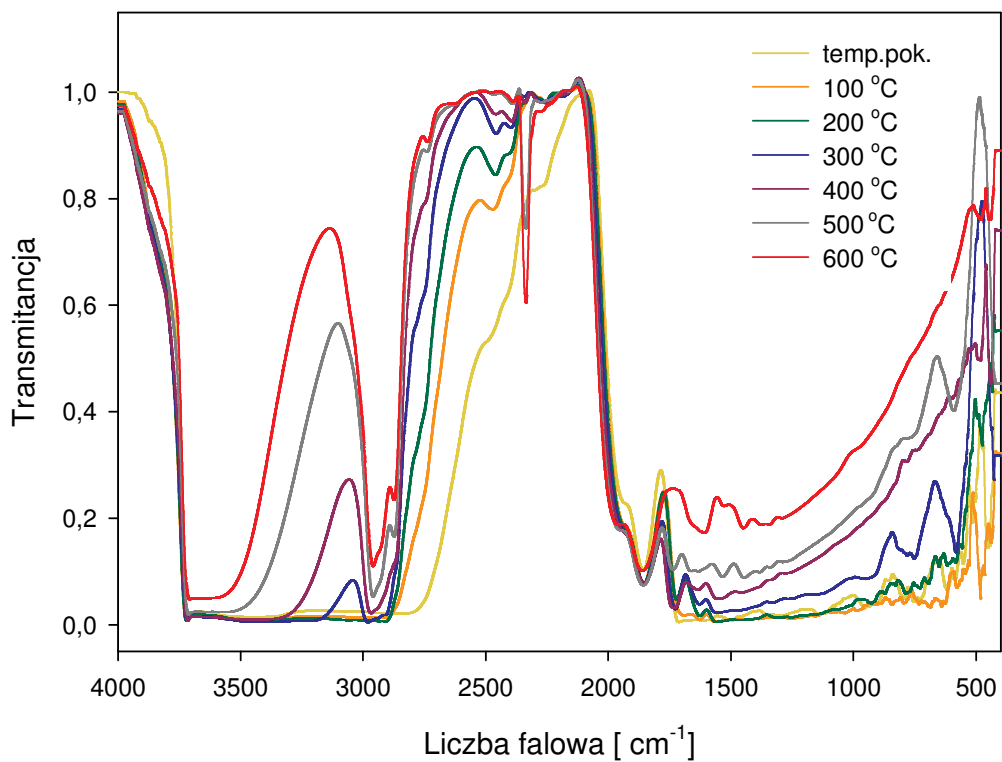
Niestety, także w obszarze „cutoff” występują słabo rozdzielone pasma, co uniemożliwia przypisanie ich do odpowiednich ugrupowań.

Zbrunatnienie przezroczystych filmów po procesie obróbki termicznej w próżni może świadczyć o zajściu karbonizacji pozostałości organicznych w sieci żelu.



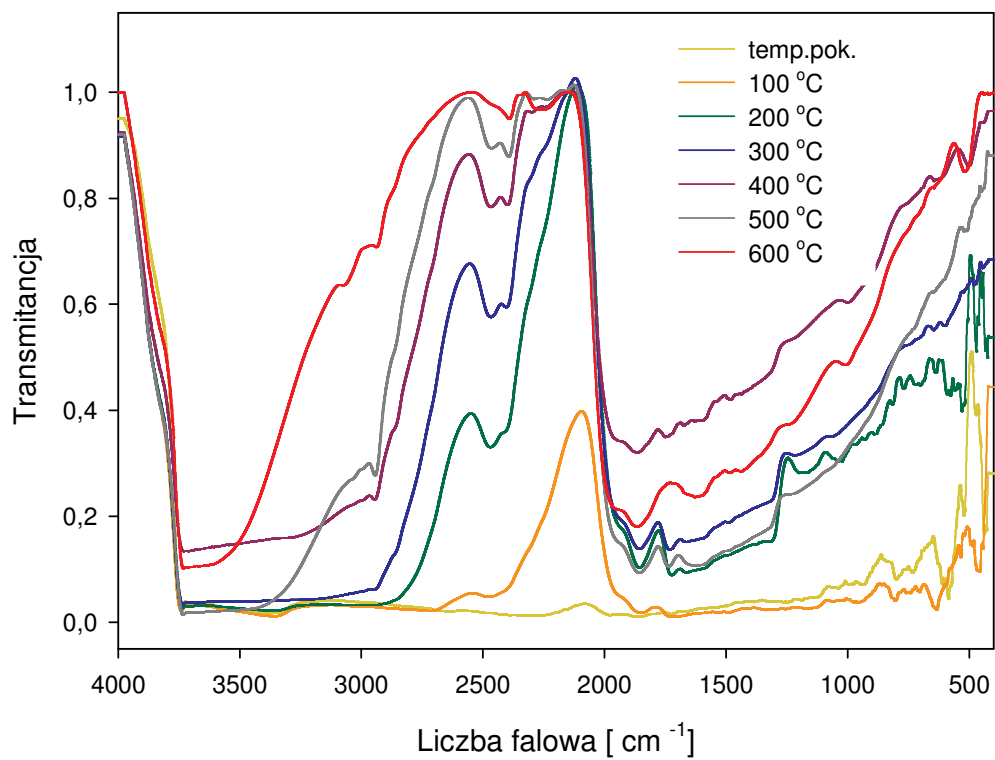
Rysunek 106. Widmo IR filmu Si_z

Film $\text{SiSn}_z0,05$



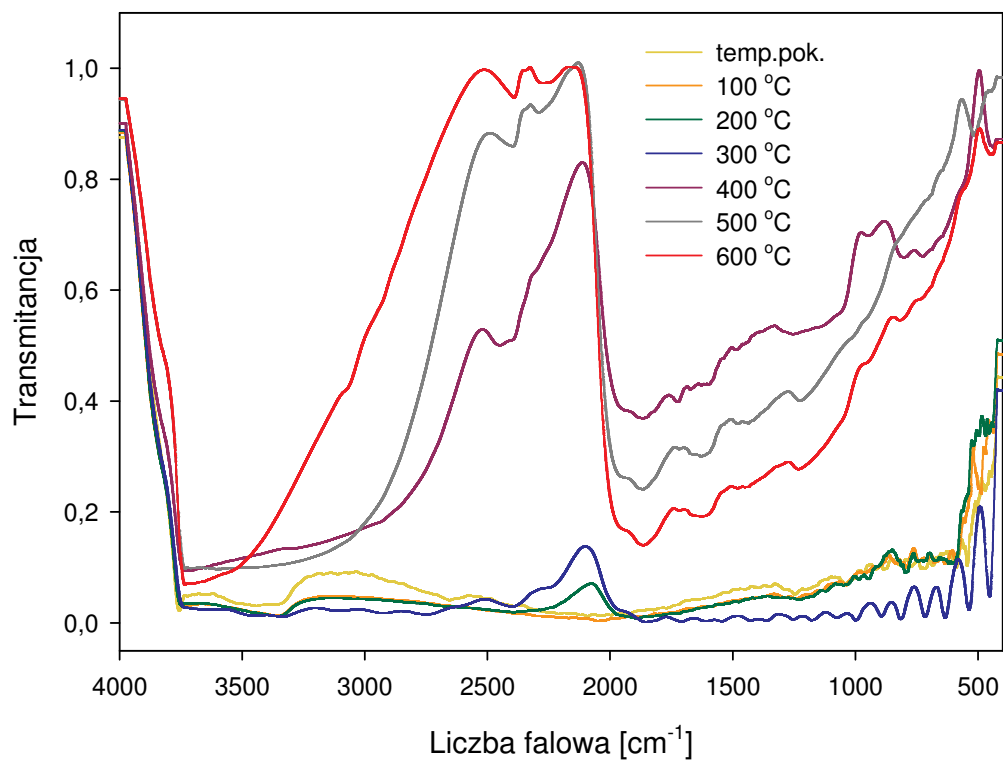
Rysunek 107. Widmo IR filmu $\text{SiSn}_z0,05$

Film $\text{SiSn}_z0,1$



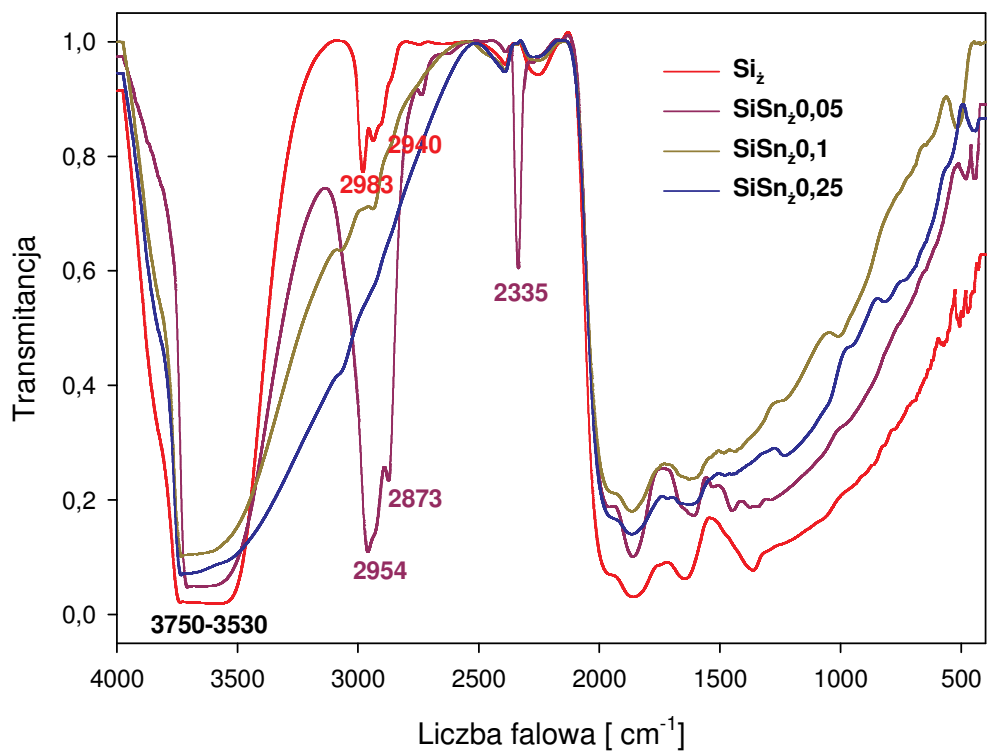
Rysunek 108. Widmo IR filmu $\text{SiSn}_z0,1$

Film $\text{SiSn}_{2,0,25}$



Rysunek 109. Widmo IR filmu $\text{SiSn}_{2,0,25}$

Wykres zbiorczy dla filmów SiSn 600 °C



Rysunek 110. Widmo zbiorcze filmów wygrzewanych w próżni w temperaturze 600°C

6.3. Badania w podczerwieni z zastosowaniem pirydyny jako cząsteczki sondy

Na **Rys.111** przedstawiono widmo IR preparatu $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,25}$ po adsorpcji pirydyny. Na podstawie wartości pK_a dla fazy ciekłej pirydyna jest sklasyfikowana jako słabsza zasada aniżeli amoniak. Jednakże jej zasadowość wyznaczona dla fazy gazowej wskazuje, że sytuacja ta może być odwrotna. Parillo [239] wykazał, że pirydyna jest łatwiej protonowana w porównaniu z amoniakiem i że jon pirydynowy jest bardziej stabilny termicznie aniżeli jon amonowy. Z tego względu pirydynę przypisuje się do grupy twardych zasad.

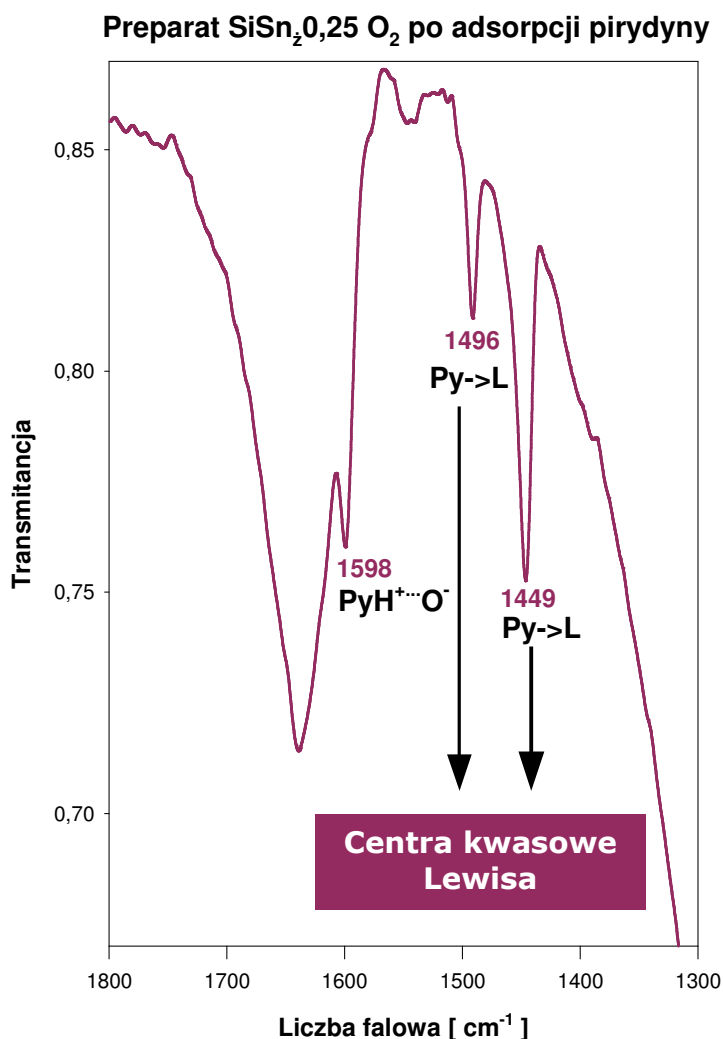
Termoprogramowana desorpcja pirydyny nie rozróżnia centrów kwasowych typu Brønsteda od centrów kwasowych Lewisa. Rozróżnienie takie jest możliwe dzięki zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni z pirydyną jako cząsteczką sondą. Cząsteczka pirydyny reagując z centrami kwasowymi Brønsteda tworzy jony pirydyniowe (PyH^+), zaś reagując z centrami kwasowymi Lewisa tworzy kompleksy, w których para elektronowa pirydyny tworzy wiązanie koordynacyjne z elektroakceptorem centrum Lewisa (PyL).

W przypadku preparatu $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,25}$ widoczne są tylko pasma pochodzące od kompleksu PyL przy około 1450 cm^{-1} i 1495 cm^{-1} oraz pasmo około 1600 cm^{-1} sugerujące obecność pirydyny związanej wodorowo. Dodatek składnika cynowego do krzemionki, (która posiada niewielką kwasowość protonową) powoduje pojawienie się na powierzchni preparatu $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,25}$ centrów kwasowych Lewisa, nie prowadzi jednak do generowania centrów kwasowych Brønsteda - gdyż brak na widmie pasma w obszarze $1535\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ oraz dwóch pasm z maksimum przy 1620 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} . Podobne rezultaty otrzymał Wang ze współpracownikami [240] dla układu $8\% \text{ SiO}_2/\text{SnO}_2$ po adsorpcji pirydyny. Odnotowali oni obecność pików przy 1455 i 1490 cm^{-1} oraz brak pasma przy 1545 cm^{-1} .

Badania IR po adsorpcji pirydyny zostały również przeprowadzone na preparatach: Si_2O_2 , $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,05}$ i $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,1}$, ale nie stwierdzono w ich przypadku obecności żadnych centrów kwasowych. Brak badań na preparatach $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,5}$ i $\text{SiSn}_2\text{O}_{1,0}$ związany jest z popękaniem ich zaraz po zastosowaniu próżni w aparacie do podczerwieni.

Tabela 23. Pasma występujące w podczerwieni dla pirydyny zaadsorbowanej na stałym katalizatorze kwasowym

Pirydyna związana wodorowo [cm^{-1}]	Koordynacyjnie związana pirydyna [cm^{-1}]	Jon pirydyniowy PyH^+ [cm^{-1}]
1400-1447	1447-1460	1485-1500
1485-1490	1488-1503	1535-1550
1580-1600	ok.1580	ok.1640
-	1600-1633	ok.1620

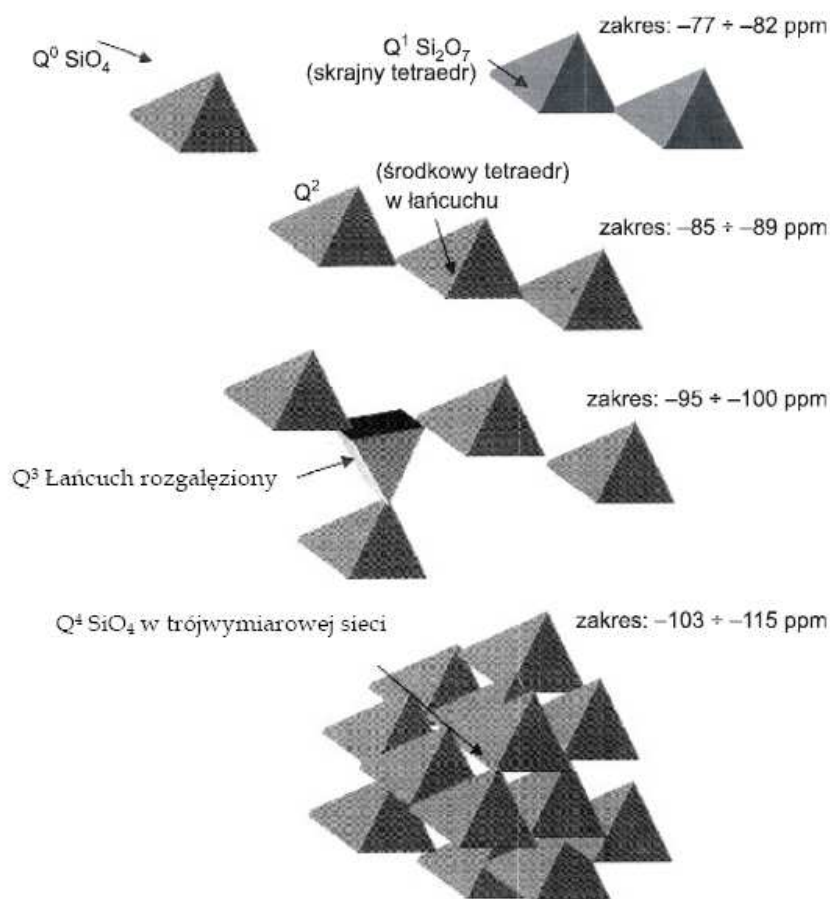


Rysunek 111. Widmo IR preparatu $\text{SiSn}_2\text{O}_{0,25}\text{O}_2$ po adsorpcji pirydyny

7. Spektroskopia ^{29}Si MAS/NMR

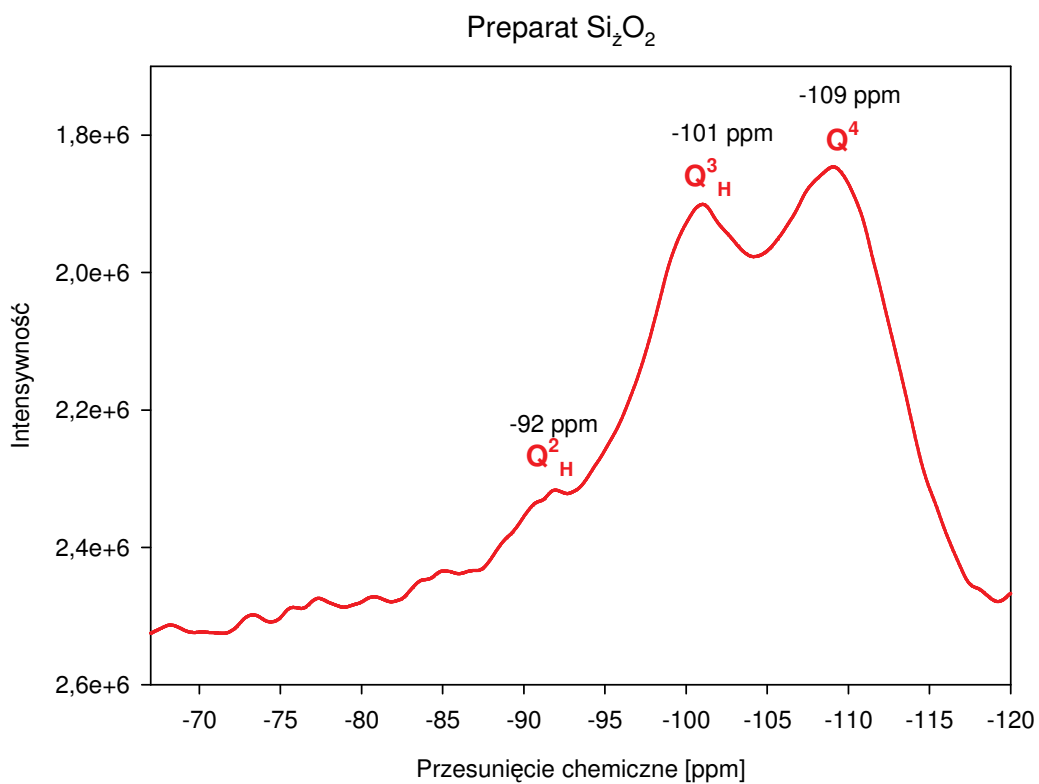
W ciągu ostatniej dekady odnotowano istotny rozwój spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego ^{29}Si pod względem zarówno technicznym, jak i osiągnięć badawczych. Postęp ten znalazł swoje odzwierciedlenie w ilości publikacji na ten temat.

Spektroskopia NMR ciała stałego jest doskonałą techniką do badań struktury chemicznej. Technika ^{29}Si NMR/MAS umożliwia analizę otoczenia chemicznego atomów krzemu w wielu związkach zawierających krzem m.in. w krzemianach. W celu opisanego modelu podstawień wokół wybranego atomu krzemu używa się notacji Q^n , gdzie Q reprezentuje atom Si otoczony czterema atomami tlenu, a n oznacza liczbę atomów krzemu, z którymi jednostka Q jest związana i tak, Q^0 oznacza jednostki monomeryczne, Q^1 - grupy końcowe, Q^2 - grupy środkowe w łańcuchach (albo pierścieniach), Q^3 - punkty rozgałęzień, a Q^4 - pełni wysyczone wiązania (**Rys.112**).

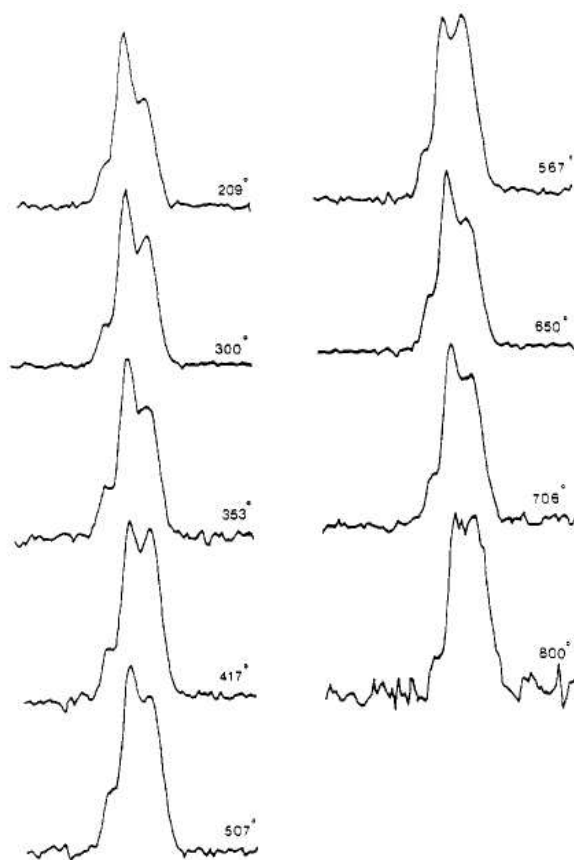


Rysunek 112. Rzędowość tetraedrów w strukturach krzemianowych (Q⁰-Q⁴) [241]

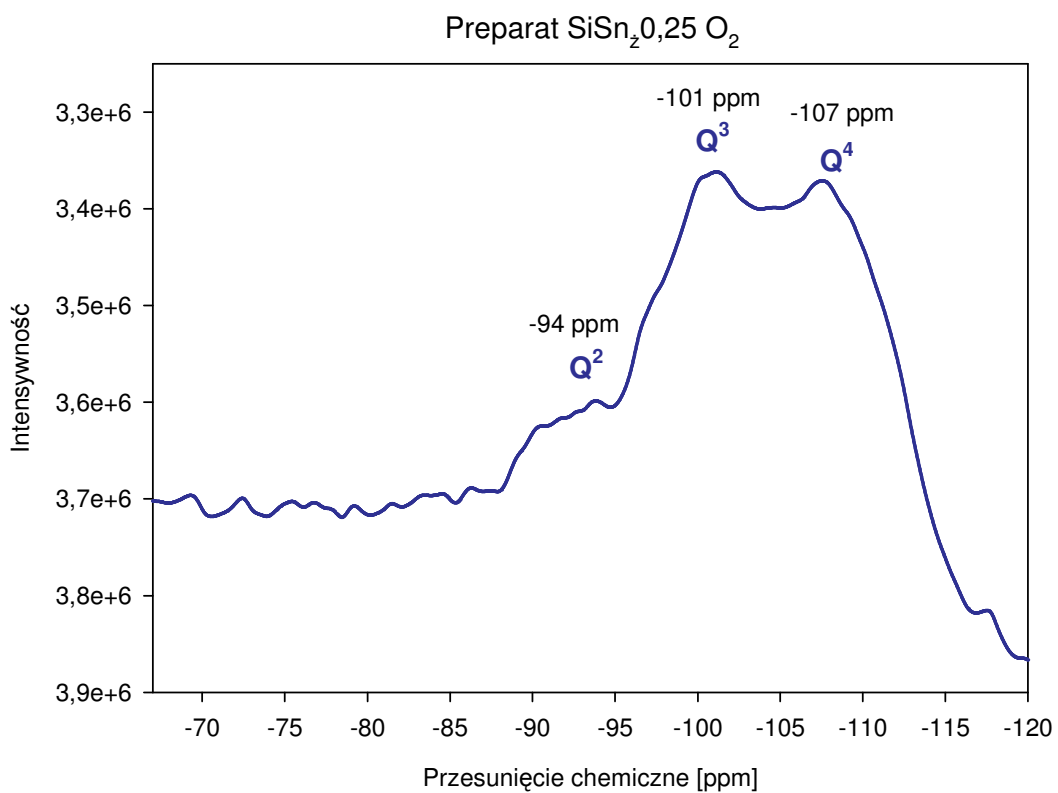
Widmo czystego żelu krzemionkowego po kalcynacji w tlenie w temperaturze 500⁰C przedstawione na **Rys.113** składa się z trzech pików: -109, -101, -92 ppm przesunięcia chemicznego. Pierwszy z nich świadczy o obecności złożonych struktur przestrzennych (trójwymiarowa sieć żelu - tetraedr Q⁴). Pik przy -101 ppm można przypisać do tetraedru Q³ (3Si,1H), w którym atom krzemu związany jest z pojedynczą grupą hydroksylową a pik przy -92 ppm do tetraedru Q² (2Si,2H) - bliźniacze grupy hydroksylowe [242]. Według Sindorfa i współpracowników [243] nawet po wygrzewaniu żelu SiO₂ w temperaturach 500-700⁰C nadal istnieją bliźniacze i sąsiednie grupy hydroksylowe mające strukturę pojedynczych grup hydroksylowych (**Rys.114**). Grupy te są odseparowane od pozostałych hydroksyli i dlatego są odporne na dalszą dehydroksylację.



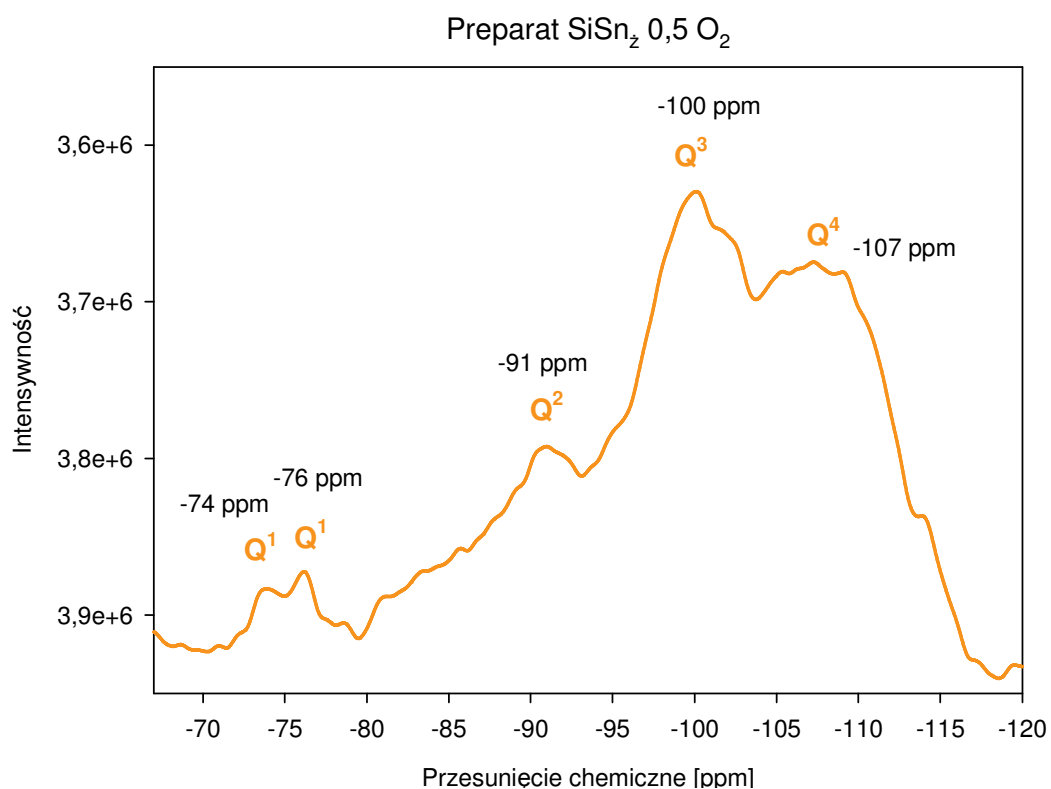
Rysunek 113. Widmo ^{29}Si MAS/NMR preparatu Si_2O_2



Rysunek 114. Widma ^{29}Si MAS/NMR żelu krzemionkowego wygrzewanego w temperaturach od ok. 200-800 $^{\circ}\text{C}$ [243].



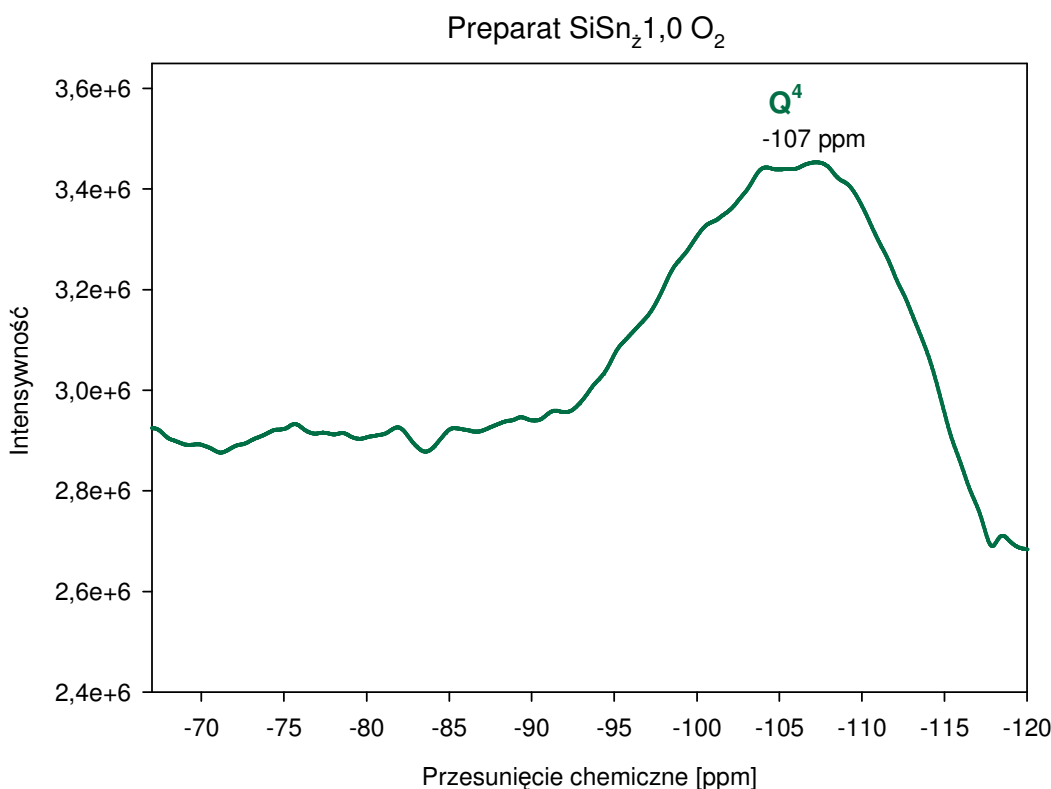
Rysunek 115. Widmo ^{29}Si MAS/NMR preparatu $\text{SiSn}_z0,25 \text{ O}_2$



Rysunek 116. Widmo ^{29}Si MAS/NMR preparatu $\text{SiSn}_z0,5 \text{ O}_2$

Widmo preparatu $\text{SiSn}_{2,25}\text{O}_2$ przedstawiono na **Rys.115**. Pik przy -101 ppm można przypisać do obecności tetraedrów Q^3 (3Si,1H) lub też Q^3 (3Si,1Sn). Natomiast maksimum -94 ppm może świadczyć o obecności zarówno tetraedrów Q^2 (2Si,2H) jak i Q^2 (2Si, 2Sn).

Widmo preparatu $\text{SiSn}_{2,5}\text{O}_2$ (**Rys.116**) składa się z pięciu pików, których maksima przypadają na: -107, -100, -91, -76, -74 ppm przesunięcia chemicznego. Zawartość składnika cynowego w tej próbce jest duża, więc podstawienie atomów krzemu cyną jest jak najbardziej możliwe. W związku z tym dwa z pików: -76 i -74 ppm zinterpretowano jako wyznacznik obecności tetraedrów Q^1 (1Si,3Sn). Maksimum -100 ppm można przypisać do tetraedrów Q^3 (3Si,1H) bądź też Q^3 (3Si,1Sn) a przy -91 ppm do tetraedrów Q^2 (2Si,2H) lub Q^2 (2Si,2Sn).



Rysunek 117. Widmo ^{29}Si MAS/NMR preparatu $\text{SiSi}_{2,1,0}\text{O}_2$

Rysunek powyżej (**Rys.117**) przedstawia widmo ^{29}Si MAS/NMR preparatu z największą zawartością składnika cynowego (preparat $\text{SiSn}_{2,1,0}\text{O}_2$) złożone z jednego głównego pików z maksimum przy -107 ppm. Świadczy on o obecności struktury trójwymiarowej (Q^4) - atomy krzemu znajdujące się w otoczeniu 4 innych atomów krzemu. Brak innych wyraźnych pików oznacza, że preparat ten składa się z dwóch oddzielnych faz (SiO_2 i SnO_2), co potwierdziły badania rentgenostrukturalne oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

8. Omówienie wyników badań odnoszących się do naniesionej fazy metalicznej

Do jednego z celów niniejszej pracy należało zaprojektowanie dwuskładnikowego układu SiO₂-SnO₂ jako nośnika dla katalizatora z fazą metaliczną (Pt). Mając na uwadze wcześniejsze badania prowadzone w grupie badawczej prof. Kirszensztejna na dwuskładnikowych żelach zastosowano identyczne podejście do projektowania oraz syntezy katalizatora z fazą metaliczną.

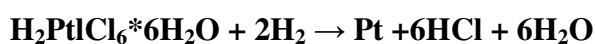
Projekt katalizatora metalicznego musi odnosić się nie tylko do sfery oddziaływań fazy metalicznej z nośnikiem, ale również do oddziaływania prekursora z nośnikiem. W przypadku platyny stosuje się kilka rodzajów prekursorów o różnej naturze chemicznej (np. H₂PtCl₆ czy Pt(NO₃)₄). Konsekwencją tego są różnice w rodzaju oddziaływania z powierzchnią nośnika. Proces wiązania prekursora Pt z powierzchnią nośnika może przebiegać w kilka różnych sposobów:

- na drodze adsorpcji (do nienasyconych koordynacyjnie centrów powierzchniowych)
- wymiany jonowej
- w wyniku stosunkowo słabych oddziaływań van der Waalsa

Mając na uwadze powyższe fakty, w procesie impregnacji zastosowano zdysocjowaną formę prekursora - wodny roztwór kwasu sześciochloroplatynowego (IV) (zdysocjowana forma, która wiązała się z powierzchnią nośników w wyniku adsorpcji jonów na centrach powierzchniowych lub na drodze wymiany jonowej). Zaletą tego sposobu jest dostarczenie równocześnie zarówno związku platyny jak i aktywatora chlorowcowego.

Kolejnym etapem preparatyki mającym wpływ na końcową dyspersję metalu jest proces redukcji prekursora metalu. W większości przypadków związki platyny ulegają rozkładowi w wyniku zastosowanej atmosfery redukcyjnej (H₂) już w temperaturach poniżej 150⁰C.

Reakcja rozkładu kwasu sześciochloroplatynowego w warunkach redukcyjnych zachodzi wg poniższego schematu:

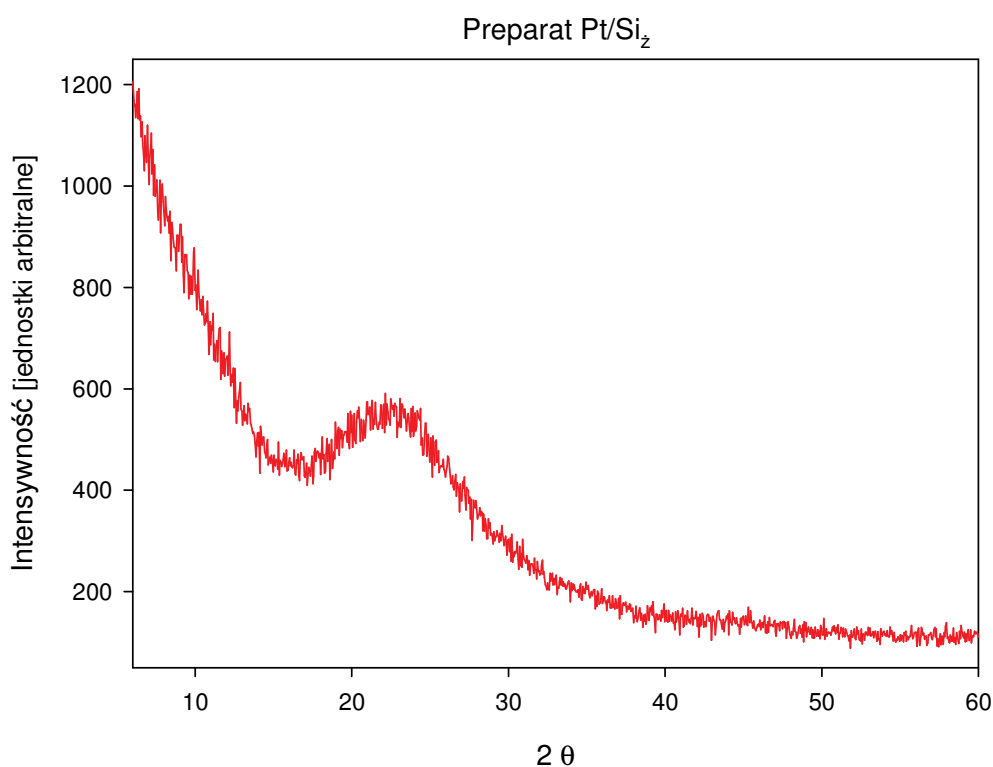


Na podstawie wcześniejszych doświadczeń zdawano sobie sprawę, że warunki procesu redukcji mogą mieć znaczący wpływ na jego kinetykę, a w konsekwencji również na końcowy stopień zdyspergowania fazy metalicznej. W tym przypadku, po standardowej impregnacji nośnika roztworem wybranego prekursora metalu preparaty poddawano obróbce termicznej w atmosferze wodoru zgodnie z procedurą opracowaną dla nośników Al₂O₃-SnO₂ i Al₂O₃-B₂O₃.

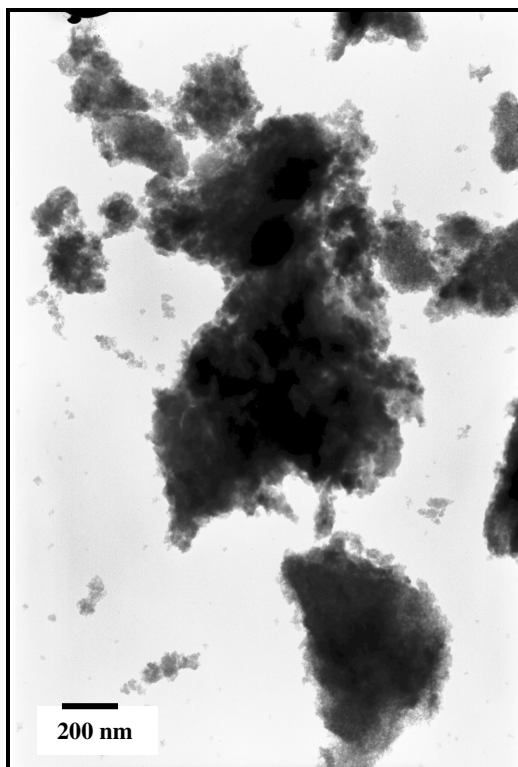
Poniżej przedstawione zostały wyniki dla czterech spośród wszystkich preparatów z naniesioną platyną. W przypadku preparatu Pt/Si_z na zdjęciu TEM nie obserwujemy cząstek metalicznej platyny. Potwierdza to dyfraktogram tej próbki (**Rys.118**). Może to oznaczać, że dyspersja platyny jest na wysokim poziomie lub, że faza metaliczna występuje jako monowarstwa na powierzchni SiO₂.

Na fotografiach TEM preparatów dwuskładnikowych (**Rys.119-122**) widoczne są ciemne kuliste obszary. Trudno jest jednak jednoznacznie stwierdzić jakie są to fazy, gdyż według dyfraktogramów (**Rys.123-125**) obserwujemy metaliczną cynę, metaliczną platynę oraz stop platyny z cyną (PtSn₄).

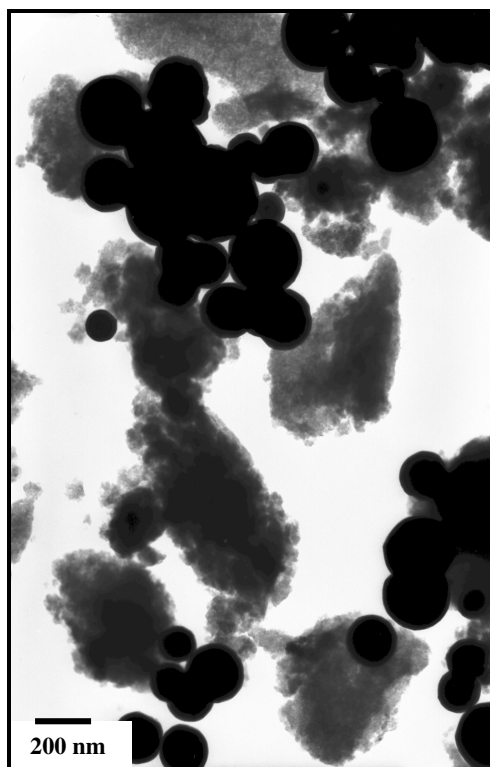
Dwuskładnikowy nośnik będący przedmiotem niniejszej dysertacji jest oparty na tlenkach, z których jeden z nich jest zaliczany do redukowalnych (SnO₂), więc oznacza to, że w warunkach pracy katalizatorów można zaobserwować oznaki redukcji tego składnika nośnika. Według literatury [244] po redukcji w H₂ preparatu Pt/SnO₂ w temperaturze 90⁰C na dyfraktogramie pojawiają się refleksy od metalicznej Pt i od kasyterytu SnO₂. Po podwyższeniu temperatury obróbki do 400⁰C dyfraktogram zmienia się. Pojawiają się nowe fazy, które autorzy przypisują do PtSn₂ i PtSn₄. Znikają natomiast refleksy od platyny.



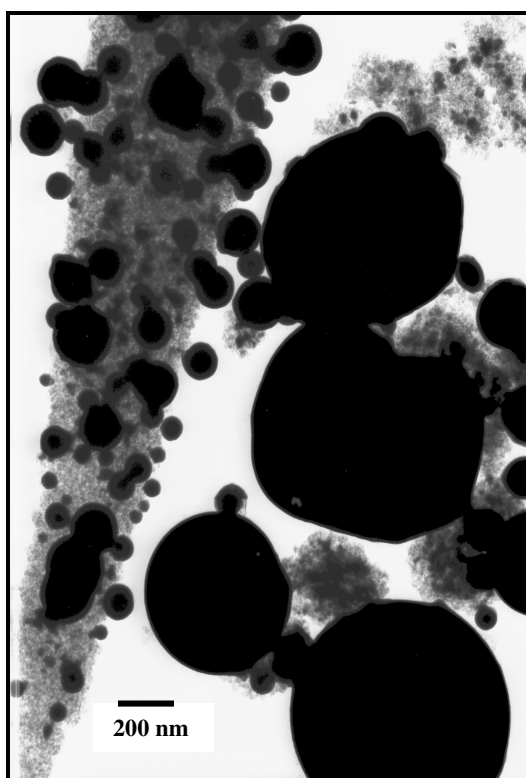
Rysunek 118. Dyfraktogram preparatu Pt/Si_z



Rysunek 119. Preparat Pt/Si_z



Rysunek 120. Preparat Pt/SiSn_z0,05

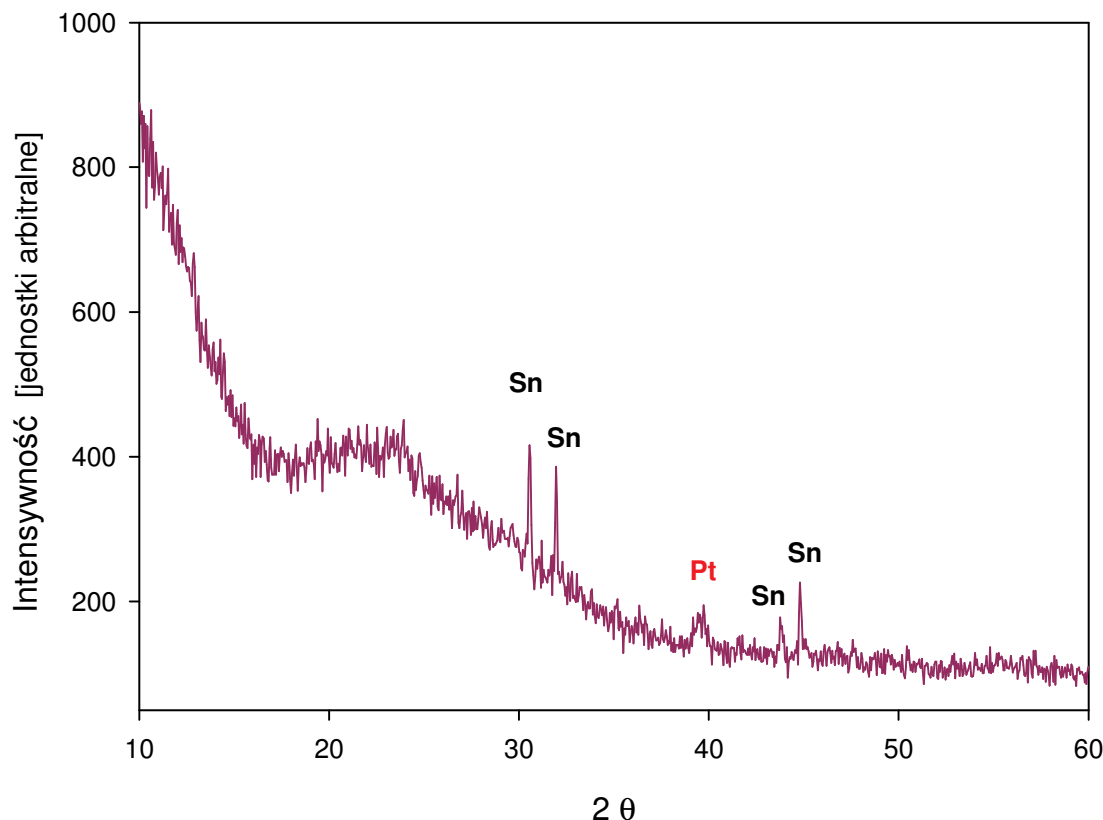


Rysunek 121. Preparat Pt/SiSn_z0,25



Rysunek 122. Preparat Pt/SiSn_z1,0

Preparat Pt/SiSn₂0,05



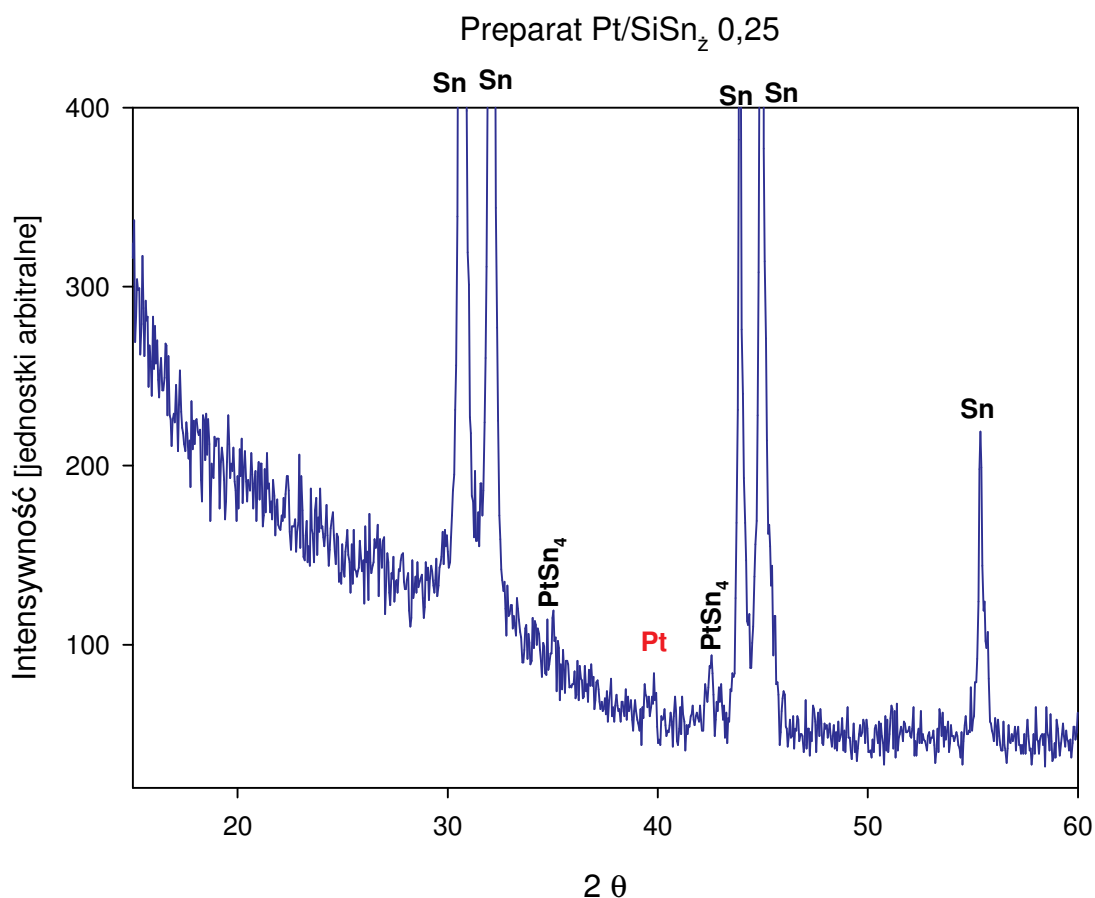
Rysunek 123. Dyfraktogram preparatu Pt/SiSn₂0,05

Tabela 24. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów na podstawie położenia oraz szerokości połówkowej refleksów XRD preparatu Pt/SiSn₂0,05

<i>Preparat Pt/ SiSn₂0,05</i>				
<i>2θ</i>	<i>Intensywność [%]</i>	<i>d [Å]</i>	<i>Faza</i>	<i>Średni rozmiar krystalitów [nm]</i>
30,6	32,5	2,918	Sn	56,2
31,9	31,9	2,804	Sn	81,3
39,7	15,2	2,267	Pt	34,8
43,8	13,9	2,067	Sn	49,7
44,8	17,8	2,020	Sn	74,3

W celu sprawdzenia wielkości krystalitów Pt, wykonano obliczenia ich rozmiarów na podstawie równania Scherrer'a. W przypadku preparatu z najmniejszą ilością składnika modyfikującego widoczne są krystality Pt o wielkości ok. 35 nm (**Tab.24**). Obserwujemy także cząstki metalicznej cyny o rozmiarach w przedziale 50-80 nm. Natomiast począwszy od preparatu Pt/SiSn₂0,25 oprócz intensywnych refleksów pochodzących od Sn widać również na dyfraktogramach piki od stopu cyny z platyną (PtSn₄) - baza PDF2, karta 65-1403. Brak jest innych faz stopów Pt z Sn, a mianowicie: Pt₃Sn, Pt₂Sn₃, PtSn₂ i PtSn. Dla układu zawierającego największą ilość tlenku cyny średnie wielkości krystalitów Pt są już dużo

większe niż w przypadku preparatu z najmniejszą ilością składnika SnO_2 i wynoszą ok. 110 nm (**Tab.26**).

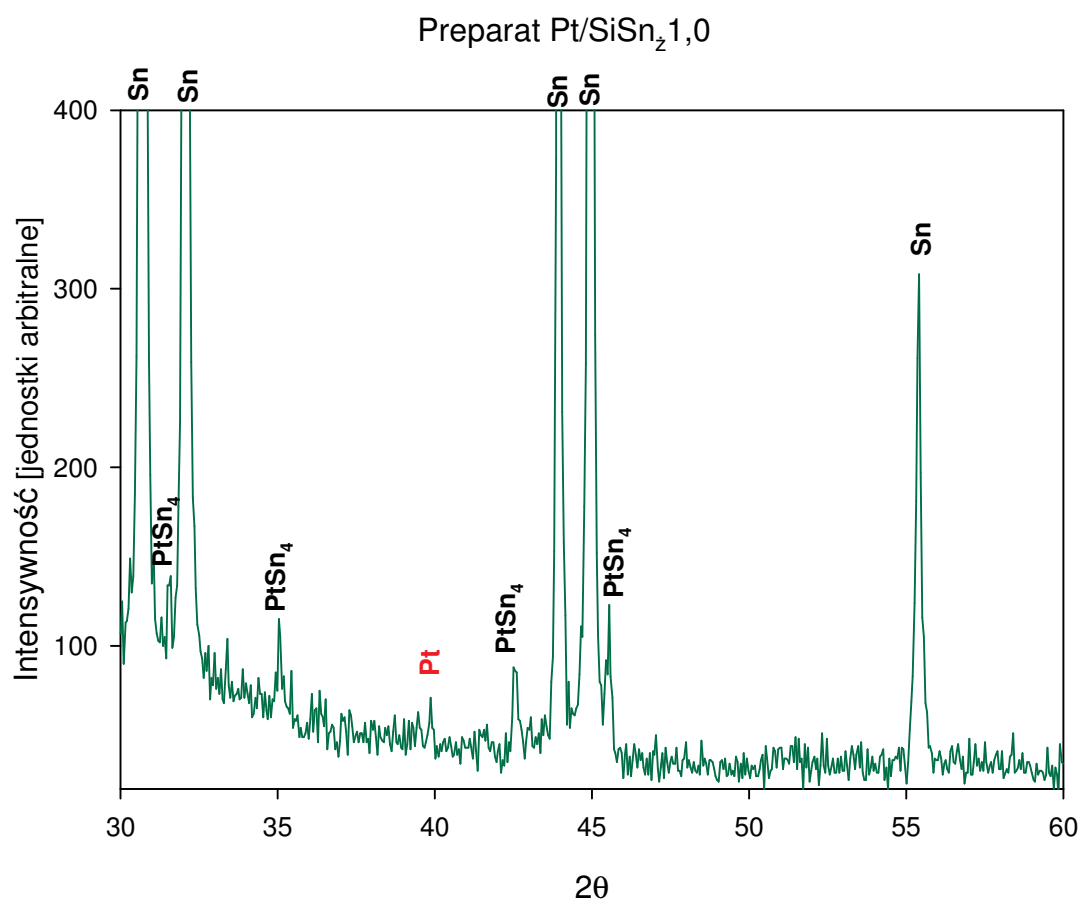


Rysunek 124. Dyfraktogram preparatu $\text{Pt/SiSn}_z 0,25$

Tabela 25. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów na podstawie położenia oraz szerokości połówkowej refleksów XRD preparatu $\text{Pt/SiSn}_z 0,25$

<i>Preparat Pt/ SiSn_z0,25</i>				
<i>2θ</i>	<i>Intensywność [%]</i>	<i>d [Å]</i>	<i>Faza</i>	<i>Średni rozmiar krystalitów [nm]</i>
30,6	100,0	2,910	Sn	54,4
32,1	99,3	2,788	Sn	53,0
35,0	9,8	2,563	PtSn ₄	70,7
39,8	5,9	2,260	Pt	69,5
42,5	7,2	2,123	PtSn ₄	30,1
43,9	41,2	2,061	Sn	57,9
44,9	65,5	2,017	Sn	53,8
55,3	16,7	1,660	Sn	40,4

Pomiary krystalitów ze zdjęć TEM nie zostały wykonane, gdyż na mikrofotografiach widoczne są nałożone na siebie fazy.



Rysunek 125. Dyfraktogram preparatu Pt/SiSn_z1,0

Tabela 26. Identyfikacja faz oraz oszacowanie średniego rozmiaru krystalitów na podstawie położenia oraz szerokości półwkowej refleksów XRD preparatu Pt/SiSn_z1,0

<i>Preparat Pt/ SiSn_z1,0</i>				
<i>2θ</i>	<i>Intensywność [%]</i>	<i>d [Å]</i>	<i>Faza</i>	<i>Średni rozmiar krystalitów [nm]</i>
30,6	100,0	2,910	Sn	52,1
31,5	7,1	2,835	PtSn ₄	69,2
32,1	94,3	2,789	Sn	62,2
35,0	5,8	2,563	PtSn ₄	73,6
39,8	3,6	2,260	Pt	108,1
42,5	4,6	2,123	PtSn ₄	28,1
43,9	43,2	2,057	Sn	63,1
44,9	68,8	2,013	Sn	58,1
45,5	6,4	1,990	PtSn ₄	86,7
55,3	16,2	1,657	Sn	52,9

VI WNIOSKI

„Jestem jedną z tych osób, które uważają, że nauka kryje w sobie wielkie piękno.”

Maria Skłodowska Curie

Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że opracowana w ramach tej pracy nowa metodyka syntezy binarnego układu $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, na drodze procesów zol-żel w środowisku bezwodnym prowadzi do uzyskania nowej generacji układów nośnikowych.

Uzyskane w ramach tej pracy preparaty oceniano pod względem:

1. Syntezy binarnego układu żelowego
2. Właściwości fizykochemicznych
3. Możliwości zastosowania jako nośnika fazy metalicznej

Zastosowanie tego podziału miało na celu ułatwienie zebrania uzyskanych rezultatów oraz nadanie im możliwie klarownego obrazu. Na podstawie oceny powyższych parametrów sformowano bowiem ogólne wnioski dotyczące układów będących przedmiotem tej rozprawy.

Wnioski dotyczące syntezy binarnych układów żelowych można streścić w kilku punktach:

- Technologia zol-żel w środowisku bezwodnym daje prostszy układ i niweluje ograniczenia związane z prekursorami nierozpuszczalnymi w wodzie (np. TEOS).
- Metoda zol-żel pozwala uzyskać omawiane preparaty w postaci wysoce transmisyjnych filmów, o dobrej wytrzymałości mechanicznej, co jest niewątpliwym atrybutem tej metody w przypadku zastosowania wspomnianych materiałów do badań w podczerwieni.
- Obok niewątpliwych zalet są również i mankamenty tej technologii. Głównym jest zamykanie organicznych pozostałości procesu preparatywnego w sieci żelu (analiza termogravimetryczna), co utrudnia ich eliminację z układu.

Wnioski płynące z analizy teksturalnej oraz chemicznej charakterystyki powierzchni układów żelowych są bardzo istotne z punktu widzenia zastosowania diskutowanych materiałów w roli nośnika fazy metalicznej. Na podstawie badań teksturalnych stwierdzono, że:

- Dla większości układów żelowych $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ otrzymano izotermę typu IV z pętlą histerezy H2, co świadczy o mezoporowatej strukturze. Wyjątek stanowi układ $\text{SiSn}_21,0\text{O}_2$ którego przebieg izotermi odpowiada izotermie mieszanej tzn. IV i I typu, co wskazuje na obecność pewnej ilości mikroporów.
- Pętla histerezy typu H2 może wskazywać na obecność porów w kształcie „butelki do atramentu” lub w kształcie cylindrycznym.
- Niewielki dodatek składnika cynowego do matrycy żelu krzemionkowego (preparaty $\text{SiSn}_20,05\text{O}_2$ i $\text{SiSn}_20,1\text{O}_2$) powoduje wzrost powierzchni właściwej.

- Wprowadzenie składnika cynowego do matrycy SiO₂ prowadzi do pojawienia się większych porów, co może być związane z obecnością w tych układach porów pochodzących od SnO₂. Jedynie w przypadku preparatu z największą ilością składnika modyfikującego (preparat SiSn_z1,0 O₂) nastąpiło zmniejszenie średnicy porów w porównaniu z czystym żelazem krzemionkowym.
- Dla grupy preparatów (SiSn_z0,5 O₂ i SiSn_z1,0 O₂) obserwuje się wyraźną tendencję zmniejszenia objętości porów w odniesieniu do SiO₂.
- Powierzchnia właściwa dwuskładnikowych układów żelowych, poddanych obróbce w warunkach utleniających, charakteryzuje się wyższymi wartościami niż tych samych układów obrabianych w warunkach redukcyjnych.
- W przypadku binarnego układu żelowego (preparat SiSn_z0,05 H₂) z najmniejszą ilością składnika cynowego wygrzewanego w atmosferze redukcyjnej nie zaobserwowano wyraźnych różnic zarówno w powierzchni właściwej, jak i objętości oraz średnicy porów w porównaniu z tym samym preparatem kalcynowanym w atmosferze utleniającej. Oznacza to, że w przypadku niewielkich stężeń składnika cynowego w matrycy krzemionki atmosfera redukcyjna nie prowadzi do załamania się tekstury binarnego układu spowodowanego redukcją do metalicznej cyny.
- Jedynie w przypadku preparatu SiSn_z0,25 powierzchnia właściwa po jego redukcji w wodorze zmalała dwukrotnie (z 485 do 242 m²/g) w porównaniu z tym samym układem po wygrzewaniu w tlenie. Nastąpił także spadek całkowitej objętości porów z 0,599 nm do 0,382 nm. Biorąc pod uwagę, że dystrybucja wielkości porów w warunkach utleniających i redukcyjnych jest bardzo podobna można przypuszczać, że obniżenie całkowitej objętości porów jest konsekwencją zmniejszenia ich ilości, które z kolei może być wynikiem ich wypełnienia przez metaliczną cynę.

Wnioski wyciągnięte z analizy rentgenostrukturalnej można podsumować następująco:

- Wyniki badań rentgenostrukturalnych ujawniły amorficzną naturę czystego żelaz krzemionkowego po jego kalcynacji w temperaturze 500⁰C.
- Wprowadzenie składnika SnO₂ do matrycy SiO₂ prowadzi do zmniejszenia amorficzności układu i pojawienia się nowych refleksów połówkowych pochodzących od tetragonalnej struktury rutylu fazy kasyterytu. Są one jednak mało intensywne i szerokie, co wskazuje na obecność bardzo małych krystalitów. Brak refleksów od innych faz krystalicznych oznacza, że w kompozycie SiO₂-SnO₂ nie zachodzi bezpośrednia reakcja między tymi składnikami. Nie tworzą się np. krystaliczne krzemiany cyny.

- Po obróbce wysokotemperaturowej (1200⁰C) preparat Si_z O₂ jest nadal amorficzny. Zmieniają się tylko kąty wiązań Si-O-Si i O-Si-O, co sugeruje na inne ułożenie tetraedrów względem siebie niż ma to miejsce w przypadku żelu Si_z O₂ kalcynowanego w temperaturze 500⁰C.
- Żel Si_z O₂ kalcynowany w 500⁰C ma najprawdopodobniej strukturę podobną do α-kwarcu a żel Si_z O₂ kalcynowany w 1200⁰C strukturę podobną do trydymitu.
- W przypadku serii układów żelowych SiO₂-SnO₂ po ich wygrzewaniu w atmosferze wodoru następowała redukcja do metalicznej cyny. Układy te charakteryzują się słabym usieciowaniem, nastąpiło zerwanie wiązań w sieci żelu.

Wnioski wyciągnięte na podstawie mikroskopii elektronowej można przedstawić następująco:

- Porównanie zdjęć TEM wskazuje, że wraz ze wzrostem udziału składnika cynowego w binarnym układzie tlenkowym pojawiają się coraz większe aglomeracje nanocząsteczek dwutlenku cyny na podłożu amorficznej krzemionki, sugerujące istnienie tego ostatniego poza strukturą sieci żelu.
- Na obrazach TEM wyraźnie widać pojedyncze skupiska metalicznej cyny. Kształt tych ugrupowań wskazuje, że tworząca się w tych warunkach metaliczna cyna nie zwilża powierzchni podłoża, a proces koalescencji prowadzi do wytworzenia kulistych „kropelek” stopionej fazy Sn.
- Zgodnie z oczekiwaniem wielkość cząstek Sn regularnie rosła wraz ze wzrastającym udziałem SnO₂ w binarnym, tlenkowym układzie żelowym.
- Analiza histogramów wskazuje, że wraz z wzrostem udziału składnika cynowego (SnO₂) w masie żelu wzrasta populacja różnej wielkości krystalitów cyny obejmująca w krańcowym przypadku (SiSn_z1,0 H₂) krystality o wielkościach w przedziale od 90 do 400 nm.
- Wartości wielkości krystalitów Sn różnią się znacznie od tych uzyskanych na podstawie pomiarów rentgenostrukturalnych. Duże różnice wynikają z różnych metod obliczenia krystalitów. W XRD otrzymujemy tylko wartości uśrednione liczone z szerokości połówkowej natomiast w przypadku zdjęć TEM wybierany jest „specjalnie” fragment pokazujący znaczne różnice w rozmiarach krystalitów.
- Na zdjęciu SEM preparatu SiSn_z1,0 O₂ widać dwie oddzielne fazy (SiO₂ i SnO₂), co zostało potwierdzone za pomocą analizy rentgenostrukturalnej.

- Fotografie SEM pokazują, że w warunkach redukcyjnych następuje destrukcja sieci żelu, która prowadzi do coraz mniejszych aglomeratów (redukcja SnO_2).

Wnioski wyciągnięte z termoprogramowanej desorpcji cząsteczek sond można podsumować następująco:

- Najsilniejsze miejsca zasadowe występują w przypadku czystego żelu krzemowego.
- Najsilniejsze centra kwasowe mają preparaty z największą ilością składnika modyfikującego matrycę SiO_2 .

Wnioski płynące z badań w podczerwieni:

- Badania termicznej dehydroksylacji i dehydratacji powierzchni wskazują zarówno na silne wiązanie grup hydroksylowych z powierzchnią żelu, jak i ich duże stężenie. Świadczy o tym szerokie pasmo w zakresie $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, które może być wynikiem asocjacji powierzchniowych grup hydroksylowych.
- Wraz ze zwiększeniem ilości dwutlenku cyny w układzie obserwujemy zmniejszanie się intensywności pasm charakterystycznych dla drgań Si-O-Si (dla czystego żelu Si_2O_2 $1086, 807$ i 472 cm^{-1}) i ich przesunięcie w stronę niższych liczb falowych. Jest to wynikiem wprowadzenia drugiego tlenku metalu do układu i osłabienia wiązania Si-O-Si.
- W przypadku preparatów wygrzewanych w atmosferze wodoru intensywność pasm pochodzących od drgań rozciągających grup OH przy około 3420 cm^{-1} i od drgań zginających grup hydroksylowych przy około 1620 cm^{-1} zmniejsza się na skutek dehydratacji spowodowanej czynnikiem temperaturowym, nie natomiast zastosowaniem atmosfery redukcyjnej.
- Na widmie próbki $\text{SiSn}_{2,0}\text{H}_2$ wygrzewanej w atmosferze wodoru, w temperaturze 500°C nie pojawiają się pasma przy 670 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających O-Sn-O, przy około 620 cm^{-1} od drgań rozciągających Sn-O-Sn oraz przy około 680 cm^{-1} od drgań rozciągających Sn-O. Jest to wynikiem redukcji dwutlenku cyny do metalicznej cyny.
- Na widmach transmisyjnych FT-IR wykonanych na filmach przedstawiony jest proces dehydratacji. Zgodnie z oczekiwaniami w zakresie niższych temperatur otrzymano bardzo szerokie pasma w obszarze ok. $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Są one wynikiem dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek wody, która prowadzi do tworzenia się hydroksylowanych powierzchni tlenkowych. Pasma te zmniejszały się i rozdzielały wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje stopniowy proces dehydratacji.

- Zbrunatnienie przezroczystych filmów po procesie obróbki termicznej w próżni może świadczyć o zajściu karbonizacji pozostałości organicznych w sieci żelu.
- Dodatek składnika cynowego do krzemionki (która posiada niewielką kwasowość protonową) powoduje pojawienie się na powierzchni preparatu $\text{SiSn}_z0,25 \text{ O}_2$ centrów kwasowych Lewisa, nie prowadzi jednak do generowania centrów kwasowych Brønsteda. Zostało to udowodnione na podstawie adsorpcji pirydyny.

Wnioski wyciągnięte z badań ^{29}Si MAS/NMR można podsumować następująco:

- Po kalcynacji żelu SiO_2 w temperaturze 500°C nadal istnieją bliźniacze i sąsiednie grupy hydroksylowe mające strukturę pojedynczych grup hydroksylowych. Grupy te są odseparowane od pozostałych hydroksyli i dlatego są odporne na dalszą dehydroksylację.
- W przypadku binarnych układów żelowych począwszy od preparatu $\text{SiSn}_z0,05 \text{ O}_2$ oprócz tetraedrów Q^4 obecne są również tetraedry Q^3 mogące świadczyć o strukturze $(3\text{Si},1\text{H})$ lub $(3\text{Si},1\text{Sn})$ oraz tetraedry Q^2 $(2\text{Si},2\text{H})$ lub $(2\text{Si},2\text{Sn})$. Jedynie w przypadku preparatu $\text{SiSn}_z0,5 \text{ O}_2$ obecne są piki świadczące o obecności tetraedrów Q^1 . Zawartość składnika cynowego w tej próbce jest duża, więc podstawienie atomów krzemu cyną jest jak najbardziej możliwe. W związku z tym dwa z pików: -76 i -74 ppm zinterpretowano jako wyznacznik obecności tetraedrów Q^1 $(1\text{Si}, 3\text{Sn})$.
- Widmo ^{29}Si NMR/MAS preparatu z największą zawartością składnika cynowego $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$ złożone z jednego głównego piku z maksimum przy -107 ppm świadczy o obecności struktury trójwymiarowej (Q^4) - atomy krzemu znajdujących się w otoczeniu 4 innych atomów krzemu. Brak innych wyraźnych pików oznacza, że preparat ten składa się z dwóch oddzielnych faz (SiO_2 i SnO_2), co potwierdziły badania rentgenostrukturalne oraz mikroskopia elektronowa (SEM).

W ocenie powyższych materiałów żelowych, jako nośników fazy metalicznej, należy zauważyć, że:

- W wyniku naniesienia Pt na nośniki binarne analiza rentgenostrukturalna pokazuje, że oprócz metalicznej platyny pojawia się metaliczna cyna oraz stop cyny z platyną (PtSn_4). Może to prowadzić do spadku dyspersji aktywnego składnika (Pt) oraz obniżenia aktywności katalitycznej badanych preparatów.
- W przypadku preparatu Pt/Si_z nie obserwujemy obecności metalicznej platyny, co sugerują badania rentgenostrukturalne oraz zdjęcia TEM. Próba obserwacji wielkości krystalitów fazy metalicznej (Pt) na mikrofotografiach potwierdziła, że jej dyspersja jest

na bardzo wysokim poziomie zbliżonym do monoatomowego lub, że faza metaliczna występuje jako monowarstwa na powierzchni nośnika.

Perspektywy badawcze

Po zakończeniu pracy pozostało na pewnym etapie badawczym jeszcze kilka problemów, które wymagają dalszych eksperymentów. Są to następujące zadania:

1. Badania w podczerwieni z zastosowaniem takich cząsteczek sond jak: kwas octowy, nitrometan, acetonitryl
2. Immobilizacja różnych cząsteczek na otrzymanych nośnikach $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

VII LITERATURA

*“Literatury chemicznej nie można znaleźć w książkach; jest zawarta w czasopismach.
W książce dominują indywidualne opinie autora i jego pogląd jest ostateczny.
W czasopismach zaś mamy obronę i uzasadnienie poglądu, a ze względu na potrzebę
wzajemnej neutralizacji opinii zbliżamy się do ogólnego celu nauki.”*

Justus von Liebig, 1834 rok

1. P.T.Anastas, L.B.Bartlett, M.M.Kirchhoff, T.C.Williamson, *Catal. Today*, **2000**, 55, 11–22.
2. P.T.Anastas, J.C.Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**.
3. ACS I&ES Division, accessed Nov **2000**.
4. W.F.Hölderich, F.Kollmer, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 (7), 1273–1287.
5. J.N.Armor, *Appl. Catal. A—Gen.* **1999**, 189, 153–162.
6. K.Tanabe, W.F.Hölderich, *Appl. Catal. A—Gen.* **1999**, 181, 399–434.
7. J.H.Clark, P.M.Price, K.Martin, D.J.Macquarrie, T.W.Bastock, *J. Chem. Res. S*, **1997**, 430–431.
8. W.F.Hölderich, J.Röseler, G.Heitmann, A.T.Liebens, *Catal. Today* **1997**, 37, 353–366.
9. W.Kahlen, H.H.Wagner, W.F.Hölderich, *Catal. Lett.* **1998**, 54 (1–2), 85–89.
10. W.F.Hölderich, H.H.Wagner, M.H.Valkenberg, *The Royal Society of Chemistry*, **2001**; 76–93.
11. W.F.Hölderich, H.H.Wagner, *Science to Application*; Kluwer Academic Publishing: Prague, **2000**.
12. A.Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa **1987**.
13. K.Kupiec, P.Konieczka, J.Namieśnik, *Ecological Chemistry and Engineering* T. 14, Nr S4 **2007**.
14. M.Handke, *Krystalochemia krzemianów*, Uczelniane Wyd. Naukowo-Dydaktyczne, AGH, Kraków **2005**.
15. M. Ziółek, I.Nowak, *Kataliza heterogeniczna-wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań **1999**.
16. J.K. West, L.L.Hench, B.Zhu, Y.C.Cheng, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (**1990**) 51.
17. K.Kamiya, T.Dohkai, M.Wada, T.Hashimoto, J.Matsuoka, H.H.Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, 240 (**1998**) 202.
18. A.Fidalgo, L.M.Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids*, 283 (**2001**) 144.
19. A Fidalgo, L.M.Ilharco, *Chem. Eur. J.*, 10 (**2004**) 392.
20. T.Coradin, J.Allouche, M.Boissière, J.Livage, *Curr. Nanosci.*, 2 (**2006**) 219.
21. J.D.Rimer, J.M.Fedeyko, D.G.Vlachos, R.F.Lobo, *Chem. Eur. J.*, 12 (**2006**) 2926.
22. U.Daiminger, W.Lind, M.Mitariten, *Hydrocarbon Eng.*, 11 (**2006**) 83.
23. L.R.Snyder, J.J.Kirkland, J.L.Glajch, *Practical HPLC Method Development*, Wiley, New York, **1997**.
24. L.T.Zhuravlev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 50 (**1993**) 15.
25. M.Odluha, R.P.Scott, C.F.Simpson, *J.Therm.Anal.*, 40 (**1993**) 1197.
26. C.J.Brinker, R.K.Brow, D.R.Tallant, R.J.Kirkpatrick, *Journal of Non-Crystalline Solids* 120 (**1990**) 26-33.
27. B.A.Morrow, I.A.Cody, *J. Phys. Chem.*, 79 (**1975**) 761.
28. B.A.Morrow, I.A.Cody, *J. Phys. Chem.*, 80 (**1976**) 1995.
29. F.L.Galeener, *The Structure of Non-Crystalline Oxide Materials* **1982**, eds. P.H. Gaskell, J.M. Parker, E.A.Davis (Taylor and Francis, London, **1982**) p. 337.
30. C.J.Brinker, R.J.Kirkpatrick, D.R.Tallant, B.C.Bunker, B.Montez, *J.Non-Cryst. Solids* 99 (**1988**) 418.
31. T.A.Michalske, B.C.Bunker, *J. Appl. Phys.*, 56 (**1984**) 2686.
32. M.F.Gruninger, J.B.Watchman, R.A.Haber, *Mat.Res.Soc.*, Symp.Proc., 54 (**1986**) 823-828.
33. J.K.West, L.L.Hench, *Philos. Mag. A*, 77 (**1998**) 85.
34. P.J.Durrant, B.Durrant, *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa **1965**, s. 716.
35. Z.M.Jarzębski, J.P.Marton, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (7), 199 (**1976**).

36. F.Vicent, E.Morallón, C.Quijada, J.L.Vázquez, A.Aldaz, F.J.Cases, *J.Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 607.
37. N.Barsan, M.Schweizer-Berberich, W.Göpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1999) 365: 287–304.
38. V.A.Henrich, P.A.Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, University Press, Cambridge, pp 312–316 (1994).
39. M.Egashira, M.Nakashima, S.Kawasumi, T.Seiyama, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 4125.
40. M.Egashira, M.Nakashima, S.Kawasumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1982, 556.
41. N.Yamazoe, T.Fuchigami, M.Kishikawa, T.Seiyama, *Surf. Sci.*, 1979, 86, 335.
42. K.Morishige, S.Kittaka, T.Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1981, 53, 2128.
43. P. G.Harrison, A.Guest, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1987, 83, 3383.
44. M.J.Fuller, M.E.Warwick, *J.Catalysis*, 1973, 29, 441.
45. M.J.Fuller, M.E.Warwick, *J.Catalysis*, 1974, 34, 445.
46. G.C.Bond, L.R.Mollowy, M.J.Fuller, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 796.
47. G.Croft, M.J.Fuller, *Nature*, 1977, 269, 585.
48. P.G.Harrison, P.Harris, *Eur.Pat.Appl.*, 1983, 256, 822.
49. M.J.Fuller, M.E.Warwick, *J.Catalysis*, 1975, 39, 412.
50. M.J.Fuller, M.E.Warwick, *J.Catalysis*, 1976, 42, 418.
51. M.J.Fuller, M.E.Warwick, *Chem.Ind., Londyn*, 1976, 787.
52. F.Solymosi, J.Kiss, *J. Catalysis*, 1978, 54, 42.
53. G.Rienäcker, J.Schenke, *Z.anorg.allg. Chem.*, 1964, 328, 201.
54. I.Brown, W.R.Patterson, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I*, 1983, 79, 1431.
55. K.Hauffe, H.Raveling, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.*, 1980, 84, 912.
56. J.C.Volta, G.Coudurier, I.Mutin, J.C.Védrine, *J. Chem.Soc.*, 1982, 1044.
57. T.Ono, T.Yamanaka, Y.Kubokawa, M.Komiyama, *J.Catalysis*, 1988, 109, 423.
58. T.Ono, Y.Ikehata, Y.Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 1284.
59. T.Ono, Y.Nakagawa, Y.Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 343.
60. Y.Takita, Y.Morooka, A.Ozaki, *J. Catalysis*, 1978, 52, 95.
61. J.Buiten, *J.Catalysis*, 1968, 10, 188.
62. S.Tan, S.Morooka, A.Ozaki, *J.Catalysis*, 1970, 17, 132.
63. A.Perrard, J.E.Germain, *Bull.Soc.Chim.France II*, 1978, 55.
64. A.Perrard, J.E.Germain, *Bull.Soc.Chim.France II*, 1978, 59.
65. M.Niwa, M.Mizutani, M. Takahashi, *J. Catalysis*, 1981, 70, 14.
66. F.J.Berry, C.Hallett, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 98, 135.
67. P.J.Pomonis, J.C.Vickerman, *Disc. Faraday Soc.*, 1982, 72, 247.
68. A.Katayama-Aramata, I.Toyoshima, *J. Electroanal.Chem.*, 1982, 135, 111.
69. D.F.Cox, G.B.Hoflund, H.A.Laitinen, *Langmuir*, 1985, 1, 269.
70. A.Katayama, *J. Phys.Chem.*, 1980, 84, 376.
71. C.A.Andrews, J.J.Leonard, J.A.Sofranko, *U.S.Pat.*, 4.444.984, 1984.
72. E.A.Mamedov, V.P.Vislovskii, V.S.Aliev, *Kinet.Catal.*, 1978, 19, 629.
73. E.A.Mamedov, G.W.Keulks, F.A.Ruszala, *J.Catalysis*, 1981, 70, 241.
74. P.G.Harrison, A.Argent, *J. Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1986, 1058.
75. Y.Murakami, K.Iwayama, H.Uchida, T.Hattori, T.Tagawa, *J.Catalysis*, 1981, 71, 257.
76. Y.Murakami, K.Iwayama, H.Uchida, *Chem. Austr.*, 1971, 74, 116405t.
77. Y.Murakami, K.Iwayama, H.Uchida, T.Hattori, T.Tagawara, *Appl.Catal.*, 1982, 2, 67.
78. K.Honna, H.Sato, N.Morimoto, N.Shimizu, *Japan. Kokai*, 73, 62, 727, 1975.
79. H.Sato, N.Shimizu, K.Honna, K.Kurisaki, *Ger. Offen*, 2.401.718, 1974.
80. E.W.Pitzer, *Ger. Offen*, 2.124.454, 1972.
81. J.W.Begley, *U.S.Pat.*, 3.502.739, 1970.
82. E.W.Pitzer, *U.S. Pat.*, 3.775.508, 1973.
83. D.W.Walter, F.Farha, *U.S.Pat.*, 4.252.680, 1981.

84. S.Kodoma, M.Yabuta, M.Aripo, Y.Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 2307.
85. E.A.Irvine, D.Taylor, *J.Chem. Soc., Faraday Trans.I*, **1978**, 74, 1590.
86. K.Varga, I.Marsi, J.Halász, K.Hernádi, P.Fejes, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 44, No.1, (**1991**), 127-132.
87. M.Itoh, H. Hattori, K.Tanabe, *J.Catalysis*, **1976**, 43, 192.
88. G.W.Wang, H.Hattori, K.Tanabe, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1983**, 56, 2407.
89. M.Ai, *J.Catalysis*, **1975**, 40, 327.
90. M.Ai, *J.Catalysis*, **1975**, 40, 318.
91. Y.Okamoto, T.Hashimoto, T.Imanaka, S.Teranishi, *Chem.Lett.*, **1978**, 1035.
92. M. E.Llanos, T.Lopez, R.Gomez, *Langmuir*, **1997**, 13, 974-978.
93. T.Lopez, P.Bosch, F.Tzompantzi, R.Gomez, J.Navarrete, E.Lopez-Salinas, M.E. Llanos, *Applied Catalysis A: General* 197 (**2000**) 107–117.
94. R.Gomez, T.Lopez, F.Tzompantzi, E.Garciafigueroa, D.W.Acosta, O.Novaro, *Langmuir* **1997**, 13, 970-973.
95. V.Musat, E.Fortunato, S.Petrescu, A.M.Botelho do Rego, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205, No. 8, 2075–2079 (**2008**).
96. H.Y.Li, Y.H.Yue, C.X.Miao, Z.K. Xie, W.M.Hua, Z.Gao, *Journal Of Catalysis* 27 (**2006**) 4-6.
97. K.Tanabe, *Catalysis: Science and technology* (Eds. J.R.Anderson, M.Boudard), Springer-Verlag, Berlin (**1981**), vol.2, pp.231-273.
98. Y.S.Feng, S.M.Zhou, Y.Li, L.D.Zhang, *Materials Letters* 57 (**2003**) 2409– 2412.
99. P.Salas, J.G.Hernandez, E.Lopez-Salinas, I.Schifter, M.E.Llanos, J.Navarrete, *Journal of Porous Materials*, 14, 241-245 (**1996**).
100. J.Zhu , B.Y.Tay , J.Ma, *J. Nanosci Nanotechnol.*, 6 (**2006**), 2046-2055.
101. A.Kłonkowski, *Od roztworu przez zol i żel do szkła*, Wiadomości Chemiczne 47, **1993**.
102. B.Borak, *Materiały otrzymywane metodą zol żel*, Laboratorium Przemysłowe, numer 4/**2008**.
103. S.Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* Volume 1 (**2004**).
104. C.J. Brinker, G.W.Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, SanDiego: Academic, **1990**.
105. K.Polska, J.Fiedurek, S.Radzki, *Prace przeglądowe , Biotechnologia* 1 (76) 77-95, **2007**
106. N.N.Khimich, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 30, No. 5, **2004**, pp. 430–442.
107. D.Niznansky, J.L.Rehspringer, *J. Non-Cryst.Solids*, **1995**, vol. 180, pp. 191–196.
108. J.H.Kim, H.R.Kim, H.H.Park, S.H.Hyun, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, vols. 169–170, pp. 452–456.
109. M.A.Einarsrud, E.Nilsen, A.Rigacci, G.M.Pajonk, S.Buathier, D.Valette, M.Durant, B.Chevalier, P.Nitz, F.Ehrburger-Dolle, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, vol. 285, no. 1, pp. 1–7.
110. F.Collignon, *Cahier technologique sol-gel*, CERTECH **2008**.
111. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol.87, no.1–2, pp. 1–47. 440.
112. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol.89, no.2, pp. 217–238.
113. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, vol.91, no.1, pp. 101–121.
114. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, vol. 121, no. 1–3, pp. 104–109.
115. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, vol. 204, pp. 73–77.
116. G.W.Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, vol. 212, pp. 268–280.
117. J.G.Lierop, A.Huizing, W.C.Meerman, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol. 82,nos. 1–3, pp. 265–270.
118. A.Cooper, C.D.Wood, A.Holmes, *Ind. Eng.Chem. Res.*, **2000**, vol. 39, pp. 4741–4744.
119. J Fricke, T.Tillotson, *Aerogels: Production, Characterization and Applications, Thin Solid Films*, **1997**, vol. 297, nos. 1–2, pp. 212–223.

120. R.Ciriminna, S.Campestrii, M.Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, vol. 345, pp. 1261–1267.
121. S.Yoda, K.Otake, Y.Takebayashi, T.Sugeta, T.Sato, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, vol. 285, pp. 8–12.
122. L.L.Hench, D.R.Ulrich, *Science of Ceramic Chemical Processing*, New York: Wiley, **1986**.
123. M.Meyer, A.Fischer, H.Hoffmann, *J.Phys. Chem. B*, **2002**, vol. 106, pp. 1528–1533.
124. T.Mishra, K.Parida, *Appl. Catal. A*, 166 (**1998**) 123.
125. <http://www.rtisolazioni.com/characteristics.php>
126. H.Frydrych, T.Pieczonka, *Zarys metalurgii proszków*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa **1992**.
127. J.M.Tomczak, *Nanostownik*, **2011**.
128. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:LegHydrSolGel.png>
129. N.N.Khimich, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 30, No. 5, **2004**, pp. 430–442.
130. I.G.Khaskin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1952**, vol. 85, pp. 129–132.
131. R.Aelion, A.Loebel, F.Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, vol. 72, pp. 5705–5712.
132. I.Artaki, M.Bradley, T.W.Zerda, J.Jonas, *J. Phys. Chem.*, **1985**, vol. 89, pp. 4399–4404.
133. E.R.Pohl, F.D.Osterholtz, *Molecular Characterization of Composite Interface*, H. Ishida, G.Cumar, Eds., New York: Plenum, **1985**, p. 157.
134. G.T.Petrovskii, V.S.Shashkin, A.K.Yakhkind, *Fiz. Khim. Stekla*, **1997**, vol. 23, no. 1, pp. 43–54 [*Glass Phys. Chem.* (Engl. transl.), 1997, vol. 23, no. 1, pp. 27–35].
135. R.K.Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, New York: Wiley, **1979**.
136. C.J.Brinker, G.W.Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, San Diego: Academic, **1990**.
137. F.Kirkbir, H.Murate, D.Meyers, R.Chaudhuri, A.Sarkar, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, vol. 178, nos. 1–3, pp. 284–292.
138. K.C.Chen, T.Tsuchiya, J.D.Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol. 81, nos. 1–3, pp. 227–237.
139. M.D.Curran, A.E.Stiegman, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, vol. 249, no. 1, pp. 62–68.
140. M.W.Kolby, A.Osaka, J.D.Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 99, no. 1, pp. 129–139.
141. M.W.Kolby, A.Osaka, J.D.Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol. 82, nos. 1–3, pp. 37–41.
142. E.J.A.Pope, J.D.Mackenzie, *J. Non-Cryst.Solids*, **1986**, vol. 87, nos. 1–2, pp. 185–194.
143. W.L.Huang, K.M.Liang, S.R.Gu, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, vol. 258, nos. 1–3, pp. 234–238.
144. V.R Kaufman, D.Avnir, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 99, nos. 2–3, pp. 379–386.
145. N.N. Khimich, S.V.Stolyar, *Zh. Prikl. Khim.* (St. Petersburg), **1998**, vol. 71, no. 10, pp. 1590–1595.
146. C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, R.A. Assink, B.D.Kay, C.S.Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, vol. 63, no. 1, pp. 45–59.
147. C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, C.S.Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, vol. 48, pp. 47–64.
148. L.L.Hench, G.Orcel, J.L.Noguesin, *Better Ceramics through Chemistry: II*, C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich, Eds., Pittsburgh: Mat.Res. Soc., **1986**, p. 35.
149. C.Alie, R.Pirard, A.J.Lecloux, J.P.Pirard, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, vol. 285, pp. 135–141.
150. A.P.Rao, A.V.Rao, *J. Mater. Synth. Process*, **2002**, vol.10, no. 1, pp.7–16.

151. F.A.Carey, R.J.Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*, New York: Plenum, 1977. Translated under the title *Uglublennyi kurs organicheskoi khimii*, Moscow: Khimiya, **1981**, vol. 1.
152. R.T.Morrison, R.N.Boyd, *Chemia organiczna*, PWN Warszawa **1990**.
153. N.N.Khimich, B.I.Venzel, I.A.Drozdova, L.Ya. Suslova, *Dokl. Akad. Nauk*, **1999**, vol. 366, no. 3, pp. 361–363.
154. K.Kamiya, Y.Iwamoto, T.Yoko, S.Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 100, nos. 1–3, pp. 195–200.
155. S.Sakka, K.Kamiya, K.Makita, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, vol. 63, pp. 223–235.
156. L.C.Klein, Sol–Gel Processing of Silicates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1985**, vol. 15, pp. 227–248.
157. R.J.P.Corriu, D.LeClercq, A.Vioux, M.Pauthe, J.Philippou, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Mackenzie, J.D. and Ulrich, D.R., Eds., New York: Wiley, **1988**, pp. 113–126.
158. R.Winter, J.B.Chan, R.Frattini, J.Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 105, pp. 214–222.
159. N.N.Khimich, Yu.V.Zvyagil'skaya, A.N.Zhukov, O.G.Us'yarov, *Zh. Prikl. Khim.* (St. Petersburg), **2003**, vol. 76, no. 6, pp. 904–908.
160. N.N.Khimich, L.A.Koptelova, L.A.Doronina, I.A.Drozdova, *Zh. Prikl. Khim.* (St. Petersburg), **2003**, vol. 76, no. 12, pp. 1956–1960.
161. N.N.Khimich, B.I.Venzel, L.A.Koptelova, I.A.Drozdova, *Zh. Prikl. Khim.* (St. Petersburg), **2004**.
162. N.N.Khimich, B.I.Venzel, L.A.Koptelova, I.A.Drozdova, *Zh. Prikl. Khim.* (St. Petersburg), **2002**, vol. 75, no. 7, pp. 1125–1130.
163. T.Adachi, S.Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 99, pp. 118–128.
164. H.Rosenberger, H.Bürger, H.Schütz, *Z. Phys. Chem*, **1987**, vol. 153, pp. 27–36.
165. T.Adachi, S.Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, vol. 100, no.3, pp. 250–253.
166. G.Orcel, L.Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, vol. 79, pp. 177–194.
167. L.Hench, *Science of Ceramic Chemical Processing*, New York: Wiley, **1986**.
168. F.Keri, R.Sandberg, *Uglublennyi kurs organicheskoi khimii* (An Extended Course of Organic Chemistry), Moscow: Khimiya, **1981**, vol. 1.
169. N.K.Kochetkov, *Obshchaya organicheskaya khimiya* (Comprehensive Organic Chemistry), Moscow: Khimiya, **1984**, vol. 6.
170. S.K.Evstropov, A.V.Klimova, E.K.Mazurina, G.T.Petrovskii, Sh.K.Salimov, *Fiz. Khim.Stekla*, **1994**, vol. 20, no. 2, pp. 253–260.
171. N.N.Khimich, On the Problem of Drying of a Monolithic Silica Gel, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 30, No. 1, **2004**, pp. 107–108.
172. N.N.Khimich, B.I.Venzel, L.A.Koptelova, I.A.Drozdova, *Russian Journal of Applied Chemistry* vol. 75 No. 7 (**2002**) pp.1108-1112.
173. S.Jada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**, vol. 70, pp. 298–300.
174. W.H.Post, H.C.Hofrichter, *J. Org. Chem.*, **1940**, vol. 5, pp. 443–448.
175. A.Vioux, Non-Hydrolytic Sol–Gel Route to Mixed and Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Abstracts of Papers, XI International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids, and Nanocomposites from Gels*, Aband Terme, **2001**, pp. 4–5.
176. J.N.Hay, D.Porter, H.M.Raval, *J. Mater. Chem.*, **2000**, vol. 10, no. 8, pp. 1811–1818.
177. D.S.Kim, E.Kroke, R.Riedel, A.O.Gabriel, S.C.Shim, *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, vol. 13, pp. 495–499.
178. A.Vioux, *Chem. Mat.*, **1997**, 9, 2292–2299.
179. R.Fiedorow, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **2002**, Vol. 9, nr 5/6, s. 507–515.
180. <http://www.vscht.cz/sil/sem/gallery.html>
181. J.A.Venables, G.L.Price, Exitaxial growth, *Academic Press*, London, New York **1975**

182. B.Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1993**.
183. P.Gallezot, *Catal.Rev., Sci.Eng.*, 20, 121 (**1979**).
184. C.C.Bond, Metal -support and metal-additive effects in catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 11, p.1, Elsevier, Amsterdam **1982**.
185. S.J.Tauster, S.C.Fung, R.T.K.Baker, J.A.Horsley, *Science*, 211,1121 (**1981**).
186. O.S.Alekseev, Y.A.Ryndin, *Russian Chemical Reviews* 61 (4) **1992**.
187. K.A.Gingerich, I.Shim, S.K.Gupta, J.E.Kingcade *Surf. Sci.*, **1985**, 156 (1) 495.
188. R.T.K.Baker, E.B.Prestridge, R.L.Garten, *Catal*, **1979**, 59 (2) 293.
189. R.Burch, A.R.Flambart, *J. Catal.*, 78, 389 (**1982**).
190. J.A.Horsley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101 (11) 2870.
191. D.R.Short, A.N.Mansour, J.W.Cook, et al., *Catal*, **1983**, 82(2) 299.
192. M.Koudelka, A.Monnier, J.Sanchez, J.Augustynsky, *Mol.Catal*, **1984**, 25 (1-3) 295.
193. G.I.Golodets, I.T.Chashechnikova, L.G.Svintsova, et al. *React. Kinet. Catal Lett.*, **1987**, 34 (2) 267.
194. E.V.Prokhorenko, N.V.Pavlenko, G.I.Golodets, *Kinet. Katal*, **1988**, 29(4) 820.
195. N.I.Ilchenko, Y.I.Shmyrko, L.N.Raevskaya, G.I.Golodets, *Teor. Eksp. Khim.*, **1988**, 24(5) 612.
196. R.F.Hicks, Y.Qi-Jie, A.T.Bell, *J. Catal.*, **1984**, 89 (2) 498.
197. I. W. Berezin i in., *Immobilizowane enzymy*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, **1987**.
198. T.Tuszyński, *Immobilizacja drobnoustrojów*, Laboratorium 10/**2008**.
199. C.McDonagh, C.S.Burke, B.D.MacCraith, *Chem.Rev.*, 108 (**2008**) 400.
200. I.M.El-Nahal, N.M.El-Ashgar, *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (**2007**) 2861-2886.
201. E.Ionescu, S.Martínez-Crespiera, European FAME Master in Materials Science Sol-Gel Synthesis Course, **2010**.
202. P.Pasucci, Y.Sendon, *Pittsburgh Conference Presents*, New Orleans, Abstracts of Reports, **1992**, p. 1177.
203. U.Pyell, G.Stork, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343 (**1992**) 576.
204. S.J.Gregg, K.S.W.Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**.
205. D.H.Everett, K.K.Unger, J.Rouquerol, K.S.W.Sing, H.Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, pp. 1-21.
206. D.H.Everett, S.J.Gregg, K.S.W.Sing, H.F.Stoeckli (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Soc. Chem. Ind., London **1979** pp. 229-251.
207. P.H.Doe, J.M.Haynes, S.J.Gregg, K.S.W.Sing, H.F. Stoeckli (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Soc. Chem. Ind. London **1979**, pp. 253-265.
208. P.Kirszensztejn, A.Szymkowiak, *J. Therm. Anal. Cal.*, 81 (**2005**) 1-5.
209. <http://webbook.nist.gov/chemistry>, NIST ChemistryWebBook
210. J.Fung, I.Wang, *Applied Catalysis A*, 166 (**1998**) 327.
211. P.Ciambelli, P.Corbo, *Thermochim. Acta*, 137 (**1988**) 51.
212. K.Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York-London, **1970**.
213. W.Przystajko, R.Fiedorow, I.G.Dalla Lana , *Zeolites* 7 (**1987**) 477.
214. K.S.Kim, M.A.Barteau, *J. Catal.*, 125 (**1990**) 353.
215. G.Connell, J.A.Dumesic, *J. Catal.*, 105, 285-298 (**1987**).
216. K.Akutu, *Applied Catalysis A:General* 247 (**2003**) 65-74.
217. E.F.Vansant, P.Voort, K.C.Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Amsterdam **1995**.
218. L.A.M.M.Barbosa, R.A.van Santen, *Catal. Lett.*, 63 (**1999**) 97.

219. J.F.Haw, M.B.Hall, A.E.Alvarado-Swaisgood, E.J.Munson, Z.Lin, L.W.Beck, T.Howard, *J. A. Chem.Soc.*, 116 (1994) 7308.
220. G.Ritter, H Noller, J.Lercher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1982, 78, 2239-2249.
221. J.Majling, P.Znasik, *J.Material.Res.*, 10 (1995) 2411.
222. J.Ikushima, T.Fujiwara, K.Saito, *J.Appl.Phys.*, 88 (2000) 1201
223. J.R.Martinez, S.Polomares-Sanchez, G.Ortega-Zarzosa, *Materials Letters*, 60 (2006) 3526-3529.
224. R.S.Hiratsuka, C.V.Santilli, D.V.Silva, S.H.Pulcinelli, *J.Non-Cryst. Solids*, 72 (1992) 147.
225. D.Almalric-Popescu, F.Bozon-Verduraz, *Catal. Today*, 70 (2001) 139.
226. P.G. Harrison, E.W. Thornton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 72 (1976) 2604.
227. B.Orel, U.Lavrencic-Strangar, Z.Crnjak-Orel, P.Bukovec, M.Kosec, *J. Non-Cryst. Solids*, 167 (1994) 272.
228. C.C.Perry, X.Liu, D.N.Waters, *Spectrochem. Acta* , 47A (1991) 1487.
229. R.M.Almeida, T.A.Guiton, C.G.Pantano, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 193.
230. C.M.Parler, J.A.Ritter, M.D.Amiridis, *J. Non-Cryst. Solids*, 279 (2001) 119.
231. G.Cordoba, R.Arroyo, J.L.G.Fierro, M.Viniegra, *J. Solid State Chem.*, 123 (1996) 93.
232. L.Lan, G.Gnappi, A.Montenero, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 2119.
233. X. Liu, C.M.Chun, I.A.Aksay, W. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 684.
234. A.A.Tsyganenko, V.N.Filimonov, *Usp. Fotoniki*, 4 (1974) 51-74.
235. A.A.Tsyganenko, V.N.Filimonov, *J. Mol. Struct.*, 19 (1973) 579-589.
236. A.Zecchina, S.Bordiga, S.Spotto, L.Petrini, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 4985-4997.
237. G.D.Chukin, A.I.Apertova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 50 (1989) 639-646.
238. D.Li, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12, 1470 (1994).
239. D.J.Parrillo, R.J.Gorte, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), 8786.
240. S.Wang, X.Ma, J.Gong, X.Yang, *Ind.Eng.Chem.Res.*, (2004), 43, 4027-4030.
241. W.Nocuń-Wczelnik, *Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych*, Ceramika 59, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 18, PAN, Kraków 1999.
242. G.E.Maciel, D.W.Sindorf, *J.Am.Chem.Soc.*, 1980, 102, 7606-7607.
243. D.W.Sindorf, G.E.Maciel, *J.Am.Chem.Soc.*, 1983, 105, 1487-1493.
244. T.Matsui et al., *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (2006) 524-530.
245. W.Zou, R.D.Gonzales, *Appl. Catal.A*, 102 (1993) 181.