

Małgorzata Alicja Małecka

2 Autoreferat

(w języku polskim)

“ Reakcje silnie zdyspergowanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}$ ($0 < x < 1$) z nośnikiem tlenkowym (SiO_2 ; Al_2O_3).”

Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego

Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Wrocław 6.12.2016

Małgorzata

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Małgorzata Alicja Malecka
Miejsce pracy: Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN
Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy
ul. Okólna 2, 50-422, Wrocław
tel. 71 395 4150
e-mail: M.Malecka@int.pan.wroc.pl

2. Stopnie naukowe i dyplomy

Magister chemii – 2004r – Politechnika Szczecińska, Wydział Chemii i Inżynierii Chemicznej
– temat pracy magisterskiej: „Synteza katalizatorów MCM-41 i Ti-MCM-41” – praca wykonana pod kierunkiem dr inż. Agnieszki Wróblewskiej.

Doktor nauk chemicznych – 2009r – Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy – temat pracy doktorskiej: „Struktura i reaktywność silnie zdyspergowanych tlenków lantanowców i ich połączeń” – praca wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Kępińskiego.

3. Informacja o zatrudnieniu

1.02.2009 – 31.07.2009 – Asystent, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy

1.08.2009 – do chwili obecnej - Adiunkt, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy

4. Tytuł osiągnięcia naukowego

“Reakcje silnie zdyspergowanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}$ ($0 < x < 1$) z nośnikiem tlenkowym (SiO_2 ; Al_2O_3).”

4.1. Wykaz publikacji będących osiągnięciem naukowym

H1

Tytuł: "Structure transformations and reducibility of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ mixed oxides."

Autorzy: M. A. Małecka, J. J. Delgado, L. Kępiński, J. J. Calvino, S. Bernal, G. Blanco, X. Chen,

Czasopismo: Catal. Tod. 187 (2012) 56-64.

DOI: 10.1016/j.cattod.2012.01.004; Cytowania: 2 (WoS); IF: 3.893

H2

Tytuł: "Solid state reactions in highly dispersed single and mixed lanthanide oxide- SiO_2 systems"

Autorzy: M.A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: Catal. Tod., 180 (2012) 117-123.

DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.022; Cytowania: 5 (WoS); IF: 3.893

H3

Tytuł: „Solid state reactions of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ mixed oxide with high surface area silica in oxidizing and reducing atmosphere."

Autorzy: M. A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: J. Solid State Chem. 192 (2012) 221-228.

DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.020; Cytowania: 7 (WoS); IF: 2.133

H4

Tytuł: "Synthesis and structure of nanocrystalline mixed Ce-Yb silicates."

Autorzy: M. A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2571-2577.

DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.03.008; Cytowania: 5 (WoS); IF: 2.288

H5

Tytuł: "Support moulding - important variable in solid state reactions."

Autorzy: M. A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: Cat. Commun. 46 (2014) 103-108.

DOI: 10.1016/j.catcom.2013.11.03; Cytowania: 3 (WoS); IF: 3.699

Małecka

H6

Tytuł: „New, intermediate polymorph of CeAlO_3 with hexagonal structure – formation and thermal stability.”

Autorzy: M. A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 2273-2278.

DOI: 10.1039/c4ce02201g; Cytowania: 4 (WoS); IF: 4.034

H7

Tytuł: „ $\text{Ce}^{\text{III}}_{0.4}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0.6}\text{AlO}_{3.3}$ - unexpected product of solid state reaction in $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.”

Autorzy: M. A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 8282-8288.

DOI: 10.1039/c5ce01549a; Cytowania: 1 (WoS); IF: 4.034

H8

Tytuł: „Solid state reactions in highly dispersed $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-y}\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.”

Autorzy: M. A. Małecka

Czasopismo: Ceramics International 42 (2016) 14826–14833.

DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.116, Cytowania: 0 (WoS), IF: 2.758

H9

Title: „Ceria-Based Mixed Oxides – Beautiful Structures.”

Authors: M. A. Małecka

Journal: Chemistry Select 1 (2016) 4246 – 4254.

DOI: 10.1002/slct.201600845, Times of cited: 0 (from WoS), IF: undefined

Oświadczenia Habilitanta i współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie powyższych prac zostały umieszczone w załączniku 5.

4.2. Omówienie prac będących osiągnięciem naukowym

4.2.1. Wstęp

Mieszane tlenki typu $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (Ln = jon lantanowca) odgrywają ważną rolę w ochronie środowiska, jako aktywne materiały katalityczne trójfunkcyjne (TWC) [1] oraz materiały elektrolityczne i anodowe w technologii ogniów paliwowych (SOFC) [2;3]. Pośród najistotniejszych parametrów mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ z punktu widzenia ich zastosowań technologicznych wyróżniają się: tekstura (wielkość cząstek, morfologia) [4],

struktura i aktywność katalityczna [3;5]. Za wysoką aktywność katalityczną, zarówno czystego jak i domieszkowanych tlenków ceru, w procesach związanych z ochroną środowiska (np. utlenienie szkodliwych związków organicznych), odpowiada wysoka zdolność jonów ceru (w tych materiałach) do łatwej i odwracalnej zmiany stopnia utlenienia $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ ($Ce^{IV}O_2 \leftrightarrow Ce^{IV}_{1-x}Ce^{III}_xO_{2-(x/2)}$) [5]. Modyfikacja struktury tlenku ceru poprzez wprowadzenie obcych jonów (tj. La^{3+} , Zr^{4+}) istotnie zwiększa ruchliwość tlenu w sieci krystalicznej mieszanego tlenku, co zauważalnie poprawia właściwości red-ox mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ w stosunku do czystego CeO_2 [6;7].

Czysty CeO_2 krystalizuje w strukturze regularnej (fluoryt) typu F, opisywanej w grupie przestrzennej $Fm-3m$ (225) [8]. Redukcja jonów ceru w strukturze fluorytu powoduje jednocześnie pojawianie się w strukturze odpowiedniej ilości luk tlenowych. Przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) oraz dyfrakcji elektronowej z wydzielonego obszaru (SAED) zaobserwowano istnienie całego szeregu faz częściowo zredukowanych tlenków ceru, podobnie jak dla innych czterowartościowych tlenków lantanowców (jak PrO_2 oraz TbO_2) [9-11]. Tlenek iterbu Yb_2O_3 krystalizuje w strukturze regularnej (bixbyit – charakterystyczna dla tlenków ciężkich lantanowców), typu C opisywanej w grupie przestrzennej $Ia-3$ (206). Komórkę elementarną czystego tlenku iterbu można skonstruować przez zwielokrotnienie typu $2 \times 2 \times 2$ komórki fluorytu (8 komórek typu F) z jednoczesnym usunięciem 25% jonów tlenu (w uporządkowany sposób) ze struktury tlenku oraz dodanie odpowiednich przesunięć w podsięciach kationowej i anionowej [8].

W odróżnieniu od dobrze znanych i szeroko przebadanych struktur czystych tlenków lantanowców, pośrednie (zdefektowane) struktury mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ są znacznie słabiej opisane. W literaturze można znaleźć kilka konkurencyjnych koncepcji na model struktury mieszanych tlenków lantanowców typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$. Historia poszukiwań realistycznego modelu struktury mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ zaczęła się w roku 2006, kiedy to Ou wraz ze współpracownikami [12] zaproponował prosty model (Vo) dla struktury mieszanego tlenku. Model ten opiera się o hipotezę, która zakłada obecność mikrodomen o strukturze typu C (nadstruktura) w osnowie fluorytu. Model ten zakłada istnienie uporządkowania luk tlenowych (wszystkie luki obsadzają miejsca 16c) w podwojonej komórce typu F. W kolejnych latach autorzy proponowali coraz bardziej złożone modele struktur bazujące na pierwszym (i najprostszym) modelu Vo [13-15]. Z drugiej strony, w roku 2012, nowy, objętościowy (w odróżnieniu od modelu mikrodomenowego) model zdefektowanych struktur mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$, oparty o szereg różnic i podobieństw pomiędzy strukturami fluorytu i bixbyitu, został zaproponowany przez Małecką i jej współpracowników [H1].

Małecką

Podobnie jak w przypadku nieosadzanych tlenków, nanokrystaliczne czyste i mieszane ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$) tlenki lantanowców osadzone na nośnikach tlenkowych (tj. Al_2O_3 , SiO_2) o wysokiej powierzchni właściwej są bardzo ważne dla wielu technologicznych zastosowań [2;16-18]. W takich układach jedną z najważniejszych ról, którą grają domieszki, jest stabilizacja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ przeciwko spiekaniu oraz hamowanie transformacji fazowej do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund). Mechanizm, wyjaśniający stabilizację, opiera się o istnienie silnego oddziaływania jonów lantanowców z powierzchnią tlenku glinu, co skutkuje utworzeniem powierzchniowych związków Ln-Al-O [19]. Znacznie mniej wiadomo o charakterze oddziaływania tlenków lantanowców z nośnikiem krzemionkowym, choć takie układy były intensywnie badane jako katalizatory w np. izomeryzacji alfa-pinenu (La, Pr, Sm, Eu, Tb, and Yb) [16] lub procesach TWC ($\text{Pd/CeO}_2\text{-SiO}_2$) [20]. Natomiast, krzemiany ziem rzadkich były intensywnie i dogłębnie badane przez ostatnie kilka dekad. Oprócz badań podstawowych skupiających się na właściwościach strukturalnych, magnetycznych, elektrycznych oraz optycznych krzemianów lantanowców, obecnie prowadzi się intensywne badania w kierunku ich praktycznego zastosowania w obszarach takich jak mikroelektronika (zamiennik SiO_2 o wysokim współczynniku κ [21;22], optyka (lasery, luminofory, scyntylatory) [23], ogniwa paliwowe (przewodniki jonowe) [24;25], mechanika (wysokotemperaturowe warstwy ochronne) [26;27] oraz składowanie odpadów nuklearnych [28]. Analiza układów fazowych tlenek lantanowca - SiO_2 pokazuje, że w zależności od stechiometrii układu mogą tworzyć się krzemiany o różnym składzie chemicznym: Ln_2SiO_5 ($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2 = 1\text{:}1$), $\text{Ln}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (7:9) oraz $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (1:2) [29-31]. Ponadto, dla dwukrzemianów $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obserwuje się bardzo silny polimorfizm, który uwidacznia się poprzez tworzenie aż dziewięciu odmian polimorficznych (A, B, C, D, E, F, G, H, I) w zależności od promienia jonowego lantanowca i temperatury wygrzewania [29;32-34]. Trzy z nich (A, B oraz C) są stabilne w stosunkowo niskich temperaturach (do 1200 °C) dla lekkich (La-Sm; typ A), średnich (Eu-Er; typ B) i ciężkich (Tm-Lu; typ C) lantanowców [29;32;35]. Szczególną grupę „dwukrzemianów” lantanowców ($\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) stanowią związki typu I oraz B, które w swojej strukturze zawierają poli-tetraedry krzemianowe. Krystalizację struktury typu I (której wzór powinien być zapisywany w następujący sposób: $\text{Ln}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$) zaobserwowano dla lekkich lantanowców La [34], Ce [36], Nd [37] oraz Pr [38]. Zawiera ona cztery połączone wierzchołkami tetraedry SiO_4 (Si_4O_{13}). Natomiast struktura typu B (którą należy zapisywać jako $\text{Ln}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$) jest, w warunkach normalnych, stabilną odmianą polimorficzną dla średnich lantanowców Eu-Er [29] oraz jako faza wysokociśnieniowa tworzy się z udziałem ciężkich lantanowców [39;40]. W strukturze „dwukrzemianu” typu B obecne są trzy połączone wierzchołkami tetraedry SiO_4 (Si_3O_{10}). W przypadku wysokiego stężenia Ln_2O_3 na

powierzchni SiO_2 ($\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 7/9$), jako stabilne fazy krystalizują krzemiany typu apatyty ($\text{Ln}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) [31;35;41].

Podobnie jak w przypadku $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dla zastosowań katalitycznych bardzo ważną grupą materiałów są silnie zdyspergowane tlenki lantanowców osadzone na tlenku glinu. Oprócz stabilizacji „wysokopowierzchniowego” tlenku glinu przeciwko spiekaniu [42], modyfikacja powierzchni Al_2O_3 przez domieszkowanie lantanowcami także zauważalnie poprawia właściwości katalityczne osadzonej na takim nośniku fazy metalicznej (układy typu $\text{M/Ln-Al}_2\text{O}_3$) [43-46]. Jednakowoż, w podwyższonych temperaturach może zachodzić reakcja pomiędzy rozproszoną fazą tlenku lantanowca a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, której wynikiem jest tworzenie się różnych glinianów. Na diagramach fazowych skład-temperatura wykreślonych dla układów $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ widać, że w zależności od stosunku molowego Ln/Al mogą tworzyć się krzemiany o różnym składzie: $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Lu}$), LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$), $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$) oraz $\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) [47]. Tlenek ceru jest tu wyjątkiem, ponieważ reakcja w układzie $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest możliwa tylko w redukującej bądź neutralnej atmosferze a ponadto diagramy fazowe wskazują, że mogą tworzyć się tylko dwa związki: CeAlO_3 oraz $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ [42;47;48]. W warunkach normalnych, stabilną odmianą polimorficzną glinianu ceru (CeAlO_3) jest związek o strukturze tetragonalnej, ale w wyższych temperaturach mogą tworzyć się formy o innych strukturach: rombowej $\rightarrow$ romboedrycznej $\rightarrow$ regularnej [50].

W odróżnieniu od dobrze znanych struktur czystych glinianów lub krzemianów lantanowców, znacznie słabiej poznany jest proces tworzenia się związków mieszanych Ce-Ln w układach takich jak $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ - czysty lub modyfikowany nośnik tlenkowy (Ln - trójwartościowy jon lantanowca, $0 < x < 1$). Jak opisano wcześniej w literaturze naukowej, mieszane dwukrzemiany Y-Ln (gdzie $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$) są izostrukтурalne z pojedynczymi krzemianami $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, przy czym typ ich struktury (A, B lub C; jak w przypadku czystych $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [29]) jest zależny od średniej wartości promienia jonowego Y-Ln [51-53]. Jest stosunkowo niewiele prac opisujących układy, w których mieszane tlenki lantanowców ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ gdzie $\text{Ln} = \text{Tb}$ [54;55], Pr [48;56], Er [57;58]) są osadzone na Al_2O_3 lub $\text{La-Al}_2\text{O}_3$. Podczas wygrzewania układów typu $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 900°C atmosferze redukującej (koniecznej do redukcji jonów Ce^{4+} do Ce^{3+} [5]) zaobserwowano tworzenie się perowskitowej fazy LnAlO_3 [54;56;59] dla próbek sporządzonych przez prostą impregnację nośnika roztworem zawierającym mieszaninę azotanów Pr/Ce lub Tb/Ce lub też mieszaninę faz jednoskośnej $(\text{Er,Ce})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ oraz niewielkiej ilości tetragonalnej $(\text{Ce,Er})\text{AlO}_3$ w przypadku układu $\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (otrzymanego przez impregnację nośnika przez zawiesinę nanokrystalicznych cząstek mieszanego tlenku Ce-Er w ośrodku organicznym) [58].

W wykorzystanym w tej pracy zbiorze artykułów [H1-H9], przedstawiono wyniki badań nad mikrostrukturą nanokrystalicznych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ oraz przebiegiem reakcji w ciele stałym prowadzonych w podwyższonych temperaturach w układach $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-Al_2O_3$ oraz $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-SiO_2$ w warunkach utleniających bądź redukujących.

4.2.2. Cel naukowy

Celem prac naukowych [H1-H9] składających się na rozprawę powyższą habilitacyjną było zbadanie wpływu struktury mieszanych i pojedynczych tlenków lantanowców oraz tekstury i rodzaju nośnika na przebieg reakcji w ciele stałym w układzie $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}$ -nośnik tlenkowy ($0 < x < 1$; SiO_2 ; Al_2O_3).

W szczególności Habilitantka zamierzała zrealizować następujące cele:

- 1) Opracowanie realistycznych modeli dla zdefektowanych struktur (typu F i C) nanokrystalicznych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ wraz z mechanizmem przemiany strukturalnej $F \rightarrow C$ w funkcji stężenia jonów Yb^{3+} w sieci krystalicznej mieszanego tlenku $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ [H1;H9].

W tej części zaproponowano i zweryfikowano eksperymentalnie, nowe, realistyczne, udoskonalone modele struktur mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ (gdzie $x = 0.3, 0.5, 0.7$), w których uwzględniono informacje o składzie chemicznym (dwa rodzaje kationów oraz odpowiednia ilość luk tlenowych) oraz o przesunięciach jonowych w podsięciach (anionowej i kationowej) badanych struktur. Na podstawie nowych modeli, został zaproponowany mechanizm przemiany strukturalnej $CeO_2 \rightarrow Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)} \rightarrow Yb_2O_3$. Wiedza na temat realnej mikrostruktury mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ może okazać się bardzo przydatna (lub nawet niezbędna) dla projektowania nowych materiałów o interesujących właściwościach oraz potencjalnych zastosowaniach technologicznych.

- 2) Charakterystyka oddziaływań w układzie $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-SiO_2$ w podwyższonych temperaturach w warunkach utleniających i redukujących [H2;H3;H4].

W drugiej części, Habilitantka skupiła się na przebiegu reakcji, zachodzącej w ciele stałym, pomiędzy czystymi (CeO_2 , Yb_2O_3) lub mieszanymi tlenkami Ce-Yb a krzemionką o rozwiniętej powierzchni właściwej. Powstające produkty reakcji w układach CeO_2-SiO_2 , $Yb_2O_3-SiO_2$ oraz $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-SiO_2$ zostały drobiazgowo zbadane z uwzględnieniem szeregu parametrów tj. atmosfera i temperatura wygrzewania, metoda syntezy, stopień dyspersji nanokrystalitów mieszanego tlenku $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ na powierzchni SiO_2 . W związku z rosnącym zainteresowaniem stosowania trójskładnikowych mieszanych tlenków lantanowców jako obiecujących, ultra-cienkich dielektryków o wysokim współczynniku kappa w nowych nośnikach pamięci o dostępie statycznym i wysokiej gęstości (SRAM),

bardzo ważne staje się poszerzenie wiedzy o procesach zachodzących w układach mieszanym tlenek-SiO₂-Si, co w przyszłości może skutkować opracowaniem nowych użytecznych technologicznie materiałów.

- 3) Charakterystyka oddziaływań w układzie Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-Al₂O₃ w podwyższonych temperaturach w warunkach utleniających i redukujących [H5;H6;H7;H8].

Kolejny obszar naukowych zainteresowań Habilitantki związany był z oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy czystymi (CeO₂, Yb₂O₃) lub mieszanymi tlenkami Ce-Yb a γ-Al₂O₃ o wysokiej powierzchni właściwej. Skrupulatnie zbadano przebieg reakcji ciało stałe - ciało stałe w układach CeO₂-Al₂O₃, Yb₂O₃-Al₂O₃ oraz Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}-Al₂O₃ w warunkach podwyższonej temperatury w atmosferze utleniającej i redukującej. Badania nad układami LnO_x-Al₂O₃ przeprowadzono w zależności od metody syntezy, tekstury nośnika (Al₂O₃) oraz „termicznej historii” próbek. Jedną z najważniejszych właściwości katalitycznych (np. w układzie wydechowym samochodów – dopalanie spalin) wykazywanych przez mieszane tlenki Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)} jest zdolność do ulegania cyklicznym reakcjom redukcji-utlenienia (OSC). Wysoka wartość OSC dla tlenku ceru mogłaby być w pełni wykorzystana, jeśli krystality CeO₂ byłyby w stanie wysokiej dyspersji, co zazwyczaj jest osiąganym przez osadzenie ich na podłożu tlenkowym o wysokiej powierzchni jak γ-Al₂O₃. Niestety reakcje zachodzące pomiędzy fazą rozproszoną a nośnikiem prowadzą do powstania trwałych produktów (glinianów) co może znacznie zredukować OSC. Poszerzenie wiedzy o procesach zachodzących w układzie mieszanym tlenek-Al₂O₃ jest niezwykle istotne dla poszukiwań i projektowania nowych materiałów aktywnych katalitycznie.

4.2.3. Wyniki badań

Mikrostruktura nanokrystalicznych mieszanych tlenków typu Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y} (0 < x < 1) i mechanizm przejścia F-C w funkcji składu mieszanych tlenków lantanowców. (Wyniki badań zostały opublikowane w pracach H1;H9)

Przed podjęciem rozważań o realnej strukturze mieszanych tlenków lantanowców (Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}; Ln = trójwartościowy jon lantanowca, 0 < x < 1), konieczne jest dokładne zdefiniowanie struktur granicznych (CeO₂ oraz Ln₂O₃). Większość lantanowców, w warunkach normalnych, tworzą z tlenem bardzo proste związki zwane potocznie półtoratlenkami (Ln₂O₃, Ln = trójwartościowy jon lantanowca). W temperaturach poniżej 2000 °C, dla każdej z trzech grup (lantanowce lekkie, średnie i ciężkie) zostały przypisane trzy podstawowe struktury tlenków Ln₂O₃ (A, B oraz C) [60]. Tlenki lantanowców typu A krystalizują w strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna P-3m1 (164)). W warunkach normalnych, struktura heksagonalna jest stabilna dla tlenków lekkich lantanowców La₂O₃ – Nd₂O₃. Struktura typu B, charakterystyczna dla tlenków Sm₂O₃ – Gd₂O₃, to jednoskośna

dystorsja struktury A (grupa przestrzenna $C2/m$ (12)). Trzecią stabilną strukturą (typ C) obserwowaną dla tlenków lantanowców jest regularna struktura typu bixbytu (grupa przestrzenna $Ia-3$ (206)). Regularna struktura typu C jest charakterystyczna dla tlenków ciężkich lantanowców $Tb_2O_3 - Lu_2O_3$. Struktura półtoratlenków lantanowców typu C jest bardzo blisko związana z podwojoną komórką struktury typu F (która jest charakterystyczna dla CeO_2) z jednoczesnym wprowadzeniem w uporządkowany sposób 25% luk tlenowych (miejsca 16c) [8;60]. Trzy z pośród jonów lantanowców - Ce, Pr oraz Tb (mogą występować na stopniu utlenienia +4) – mogą z tlenem, poza „półtoratlenkami”, tworzyć także „dwutlenki” (LnO_2). CeO_2 krystalizuje w regularnej strukturze ściennie centrowanej (fluoryt, typ F) opisaną w grupie przestrzennej $Fm-3m$ (225) o parametrze sieci $a_F = 0.5411$ nm [8]. Ze uwagi na zdolność jonów ceru do łatwej zmiany ich stopnia utlenienia $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, wzór sumaryczny „dwutlenku” ceru powinien być formalnie zapisywany w następujący sposób: CeO_{2-x} (lub ściślej $Ce^{IV}_{1-x}Ce^{III}_xO_{2-(x/2)}$) [5]. Skład mieszanego tlenku cerowo-cerowego silnie zależy od temperatury wygrzewania i ciśnienia parcjalego tlenu. Podobny efekt „częściowej redukcji” tlenku ceru może być osiągnięty przez wprowadzenie do struktury CeO_2 określonej ilości trójwartościowych jonów lantanowców. Wprowadzenie jonów Ln^{3+} do sieci krystalicznej tlenku ceru niesie za sobą tworzenie się odpowiedniej ilości luk tlenowych w strukturze mieszanego tlenku [6;7]. Pierwsza próba opisu struktury mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ (nadstruktury typu C) została podjęta przez Ou i współpracowników [12]. Autorzy przedstawili bardzo prosty model (Vo) dla tlenku ceru dotowanego jonami lantanowca, w którym komórka elementarna jest zbudowana z podwojonej komórki tlenku ceru, z której usunięto 25% jonów O^{2-} . Pozycje jonów w komórce opisano jak w grupie przestrzennej $Ia-3$, a luki tlenowe zajęły wyłącznie pozycje 16c [12;13]. Ponadto, ilość luk tlenowych odpowiadała składowi Ce_2O_3 . W kontynuacji pracy [12], ta sama grupa badawcza [13] zmodyfikowała nieco model Vo . W nowym modelu Vo' , wzięto pod uwagę częściowe obsadzenie miejsc 16c przez jony O^{2-} (po społu z lukami tlenowymi). Jak pokazały obliczenia, wokół pojedynczej luki tlenowej w nadstrukturze typu C (Vo') mogą znajdować się cztery inne luki tlenowe. Trzy z nich mogą lokować się w sąsiedztwie $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ (wraz z kationem) a jedna w $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. Wyżej wymienione połączenia luk tlenowych mogą prowadzić do tworzenia łańcuchów w sieci krystalicznej mieszanego tlenku. Autorzy w pracy [13] zaprezentowali wyniki obliczeń, które wskazują, że sąsiedztwo dwóch luk tlenowych typu $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ w sieci mieszanego tlenku jest bardziej prawdopodobne niż wystąpienie sąsiedztwa typu $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. Ta hipoteza dobrze współgra z danymi prezentowanymi znacznie wcześniej przez Wallenberga i współpracowników [61], gdzie strukturę mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ opisano, jako modulację struktury typu F (lub struktury typu C, w zależności od ilości domieszki w mieszanym tlenku) z okresowością wynoszącą $2 \times a_F$ ($q' = \frac{1}{4}\{220\}_F =$

$\frac{1}{2}\{110\}_F$). W późniejszych pracach Ou i współpracownicy [14;62] przedstawili wnikliwe badania nad agregacją luk tlenowych w sieci krystalicznej mieszanego tlenku w struktury (klaster) łańcuchowe lub hantlowe. Obliczenia wykonane dla energii wiązania dla różnych klasterów luk tlenowych wskazują, że struktura uporządkowanych defektów w najbardziej stabilnych klasterach jest podobna to porządku w strukturze typu C [63]. W najnowszym modelu zaproponowanym dla $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_{1.75}$, zaprezentowanym przez Ou i współpracowników [15], strukturę krystaliczną mikrodomen opisano w grupie przestrzennej $I213 (1\ 9\ 9)$. Jednakże, we wcześniejszej pracy Grovera i współpracowników [64], bardzo poprawny opis struktury $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-(x/2)}$ (gdzie $x = 0.6$ oraz 0.8) oddano za pomocą grupy przestrzennej $Ia-3$ (jak we wcześniejszych pracach grupy D.R. Ou).

W pracach [H1;H9], zaproponowano trzy modele zdefektowanych struktur domieszkowanego jonami iterbu tlenku ceru w zależności od stężenia jonów Yb^{3+} w sieci krystalicznej CeO_2 . Gruntowna analiza dyfraktogramów rentgenowskich przeprowadzona dla mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ (gdzie $x = 0.3, 0.5, 0.7$) wskazuje na ciągłe przejście od struktury fluorytu do bixbyitu. Stwierdzono, że dla niskich zawartości jonów domieszki (dla jonów Yb^{3+} jest to poniżej 50%) strukturę mieszanego tlenku $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ można

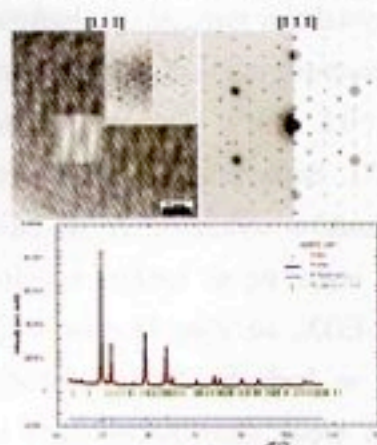
opisać jako zdefektowaną strukturę typu fluorytu, a odpowiedni model skonstruowany dla mieszanego tlenku $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}$ nazwano $CeYb30_def$ (Tab.1). Kolejne dwa modele struktury (dla próbek $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}$ oraz $Ce_{0.3}Yb_{0.7}O_{1.65}$) zaproponowane przez Habilitantkę, można opisać jako zdefektowane struktury typu C. Powyższe struktury opisano w grupie przestrzennej $Ia-3 (206)$, jak w przypadku Yb_2O_3 , oraz wprowadzono konieczne poprawki. Modele zdefektowanych struktur typu C, które zaproponowano dla próbek $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}$ oraz $Ce_{0.3}Yb_{0.7}O_{1.65}$ nazwano odpowiednio $CeYb50_def$ i $CeYb70_def$. Wzorcem do budowy modelu $CeYb30def$ była struktura typu F dla CeO_2 . Jony Ce^{4+} oraz Yb^{3+} są

Tabela 1 Opis modeli struktury dla mieszanych tlenków.

$Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$								
model	x	Grupa przestrzenna	atom	Notacja Wyckoff	x	y	z	obciążenie
CeO_2^F	0	$Fm-3m (225)$	Ce	4a	0.000	0.000	0.000	1.0
			O	8c	0.250	0.250	0.250	1.0
$CeYb30def$	0.3	$Fm-3m (225)$	Ce	4a	0.000	0.000	0.000	0.7
			Yb	4a	0.000	0.000	0.000	0.3
			O	8c	0.250	0.250	0.250	0.925
$CeYb50def$	0.5	$Ia-3 (206)$	Ce	8b	0.250	0.250	0.250	0.5
			Ce	24d	0.985	0.000	0.250	0.5
			Yb	8b	0.250	0.250	0.250	0.5
			Yb	24d	0.985	0.000	0.250	0.5
			O	48e	0.385	0.140	0.378	1.0
			O	16c	0.375	0.375	0.375	0.5
$CeYb70def$	0.7	$Ia-3 (206)$	Ce	8b	0.250	0.250	0.250	0.3
			Ce	24d	0.979	0.000	0.250	0.3
			Yb	8b	0.250	0.250	0.250	0.7
			Yb	24d	0.979	0.000	0.250	0.7
			O	48e	0.389	0.146	0.379	1.0
			O	16c	0.375	0.375	0.375	0.3
$Yb_2O_3^F$	1	$Ia-3 (206)$	Yb	8b	0.250	0.250	0.250	1.0
			Yb	24d	0.967	0.000	0.250	1.0
			O	48e	0.319	0.152	0.381	1.0
$Vo [12]$	-	$Ia-3 (206)$	Cation	8b	0.250	0.250	0.250	1.0
			Cation	24d	0.000	0.000	0.250	1.0
			O	48e	0.375	0.125	0.375	1.0
			vacancy	16c	0.375	0.375	0.375	1.0

CeO_2 - PDF number: 00-034-0394, Yb_2O_3 - PDF number: 04-001-2408

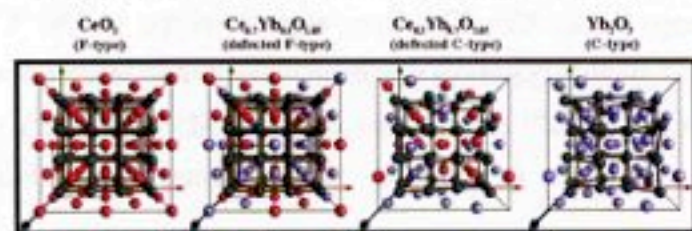
rozmieszczone w podsięci kationowej (miejsca 4a) w sposób przypadkowy a współczynniki obsadzenia obu kationów to odpowiednio 0.7 oraz 0.3. Wraz z wprowadzeniem jonów Yb^{3+} do struktury tlenku ceru, w strukturze mieszanego tlenku pojawia się odpowiednia ilość luk tlenowych (połowa mniej niż jonów domieszki), które są losowo rozmieszczone w podsięci anionowej (miejsca 8c), co skutkuje obniżeniem się wartości współczynnika obsadzenia do 0.925 (dla jonów O^{2-}). Natomiast, modele struktur pośrednich faz CeYb50def oraz CeYb70def (Tab.1) wzorowane są na strukturze typu C dla Yb_2O_3 oraz modelu Vo [13]. Jony Ce^{4+} oraz Yb^{3+} są rozmieszczone w podsięci kationowej (miejsca 8b oraz 24d) w sposób przypadkowy a współczynniki obsadzenia obu kationów to odpowiednio 0.5 i 0.5 (dla $x = 0.5$) oraz 0.3 i 0.7 (dla $x = 0.7$). Wraz z wprowadzeniem jonów Ce^{4+} do sieci krystalicznej tlenku iterbu adekwatna ilość jonów tlenu jest w sposób wprowadzana do podsięci kationowej i lokowana w miejscach 16c (w losowy sposób), co daje współczynnik obsadzenia tlenu dla 16c odpowiednio 0.5 dla CeYb50def oraz 0.3 dla CeYb70def . Ponadto, do modeli wprowadzono przesunięcia jonowe w podsięciach anionowej i kationowej, których wymiar jest proporcjonalny do zawartości jonów Yb^{3+} w strukturze mieszanego tlenku. Zaproponowane modele testowano przez porównanie obliczonych i eksperymentalnych



Rys.1. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych obrazów HRTEM, obrazów dyfrakcyjnych SAED oraz dyfraktogramów XRD dla $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$

wyników XRD, HRTEM i SAED (Rys.1). Zestawienie dwóch modeli granicznych, F (CeO_2) oraz C (Yb_2O_3), a także dwóch zdefektowanych, F# ($\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{1.85}$), C# ($\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, $\text{Ce}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{O}_{1.65}$) doprowadziło do zaproponowania mechanizmu przejścia strukturalnego $\text{F} \rightarrow \text{C}$ dla mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. Wprowadzenie jonów Yb^{3+} ($x = \text{Yb}^{3+}/(\text{Yb}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$) do sieci krystalicznej tlenku ceru (typu F) powoduje tworzenie się luk tlenowych ($\text{V}^\circ = x/2$). Gdy stężenie domieszki osiągnie poziom bliski 50% zaczynają pojawiać się odchylenia od idealnych położenia jonów w sieci

krystalicznej (δ), proporcjonalne do stężenia jonów Yb^{3+} w strukturze. Przedstawione zmiany w strukturze (związane ze wzrostem stężenia domieszki) powodują ciągłe przejście ze struktury typu F do struktury typu C (Rys.2). Powyższy model przemiany strukturalnej $\text{F} \rightarrow \text{C}$ został zaproponowany dla mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, ale po uwzględnieniu



Rys.2. Model przemian strukturalnych: $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)} \rightarrow \text{Yb}_2\text{O}_3$.

niezbędnych poprawek powinien być użyteczny także dla domieszkowanych innymi jonami lantanowców mieszanych tlenków typu $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ [H1;H9].

Handwritten signature: M. Taha

Jednym z głównych problemów dotyczących opisu struktury mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ jest możliwość istnienia powierzchniowej segregacji fazowej na fazę bogatą w jony Ln^{3+} oraz tę bogatą w jony Ce^{4+} . Jedną z najbardziej widocznych konsekwencji istnienia powierzchniowej segregacji fazowej w przypadku tlenków typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$ jest hamowanie wzrostu krystalitów mieszanych tlenków podczas wygrzewania ich w atmosferze utleniającej oraz poprawa właściwości red-ox w porównaniu do czystego tlenku ceru [6;7;65-68]. Zgodnie z założeniami modelu powierzchniowej segregacji fazowej, stężenie jonów Ln^{3+} obecnych w sieci krystalicznej mieszanego tlenku jest wyższe w warstwie powierzchniowej pojedynczego krystalitu niż w objętości [67;69]. Grubość bogatej w jony Ln^{3+} fazy jest ściśle związana z całkowitym stężeniem domieszki (jonów Ln^{3+}) w mieszanym tlenku [67]. Ponadto, w przypadku czystego tlenku ceru zaobserwowano wzbogacenie powierzchni krystalitów w jony Ce^{3+} , które są naturalną domieszką CeO_2 [70]. To spostrzeżenie jest szczególnie ważne w przypadku nanoproszków tlenku ceru ($d < 15$ nm), kiedy to właściwości powierzchniowe są, w znakomitej większości, odpowiedzialne za fizyczne i chemiczne właściwości całego układu.

Podczas badań Habilitantki nad strukturą nanokrystalicznych mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ [H1], skład chemiczny i homogeniczność krystalitów mieszanych tlenków zostały zbadane za pomocą szeregu komplementarnych metod badawczych tj. ICP, EDX oraz XPS. Wyniki SEM-EDX, otrzymane z dużych obszarów (~ 0.1 mm²), wykazują dobrą zgodność z założonym składem tlenków ($x = 0.3, 0.5, 0.7$). Seria punktowych analiz STEM-EDX wykonana dla różnych krystalitów mieszanych tlenków wykazuje, że stężenie jonów Yb^{3+} w pojedynczych krystalitach mieszanego tlenku waha się w bardzo wąskim zakresie i jest zbliżone do tego uzyskanego w badaniu SEM-EDX, co stanowi dowód na mikrohomogeniczność badanych próbek. Wyniki uzyskane w badaniu XPS wykazują niewielkie różnice (mniej niż 4% atomowo, tj. w granicach błędu doświadczalnego) w zawartości jonów Yb^{3+} w próbkach. Z drugiej strony, porównanie wyników otrzymanych metodami SEM-EDX oraz XPS dla próbek wygrzewanych w 550 °C pokazuje, że różnica w stężeniu jonów Yb^{3+} jest mniejsza niż 7%. Nieznacznie wyższa zawartość jonów Yb^{3+} we wszystkich próbkach zmierzona metodą XPS może sugerować, że mamy do czynienia z niewielką segregacją powierzchniową jonów Yb^{3+} . Jednakowoż, segregacja ta (jeśli naprawdę istnieje) jest znacznie mniejsza niż ta opisywana wcześniej w literaturze. Dodatkowo wykonano badania EELS dla mieszanego tlenku $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}$ wygrzewanego w 950 °C. Na widmie EELS (zmierzonym 10 nm od skraju krystalitu) wyraźnie widoczne są intensywne piki M5 oraz M4 charakterystyczne dla jonów Ce^{4+} oraz bardzo słaby pik M5 świadczący o obecności jonów Yb^{3+} . Niestety, z uwagi na bardzo słabą intensywność piku

charakterystycznego dla jonów Yb^{3+} , ilościowe oznaczanie składu pierwiastkowego nie było możliwe [H1].

Ponadto, przeprowadzono pomiary redukowalności (ekstrakcja tlenu w atmosferze redukującej) dla mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) wstępnie wygrzanych w 550°C oraz dla standardowego tlenku ceru o wysokiej powierzchni (HSCeO_2 , $\text{BET} = \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) [H1]. Wyniki wykonanych testów OSC pokazują, że największą redukowalność oraz najwyższą ekstrakcję tlenu zanotowano dla mieszanego tlenku $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, krystalizujący w zdefektowanej strukturze typu C, którą charakteryzują największa ilość defektów i największe naprężenia sieci. Okazuje się również, że uporządkowanie luk tlenowych w strukturze mieszanego tlenku ułatwia mobilność tlenu oraz tym samym zwiększa podatność jonów ceru na redukcję. Dzięki dużej stabilności struktury i wysokiej redukowalności nanorozmiarowe mieszane tlenki $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-x/2}$ są dobrymi kandydatami na katalizatory reakcji utleniania w podwyższonej temperaturze [H1].

Oddziaływania w układzie $\text{nanoCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-x/2}\text{-SiO}_2$ w funkcji składu, temperatury i atmosfery wygrzewania oraz homogeniczności mieszanego tlenku.

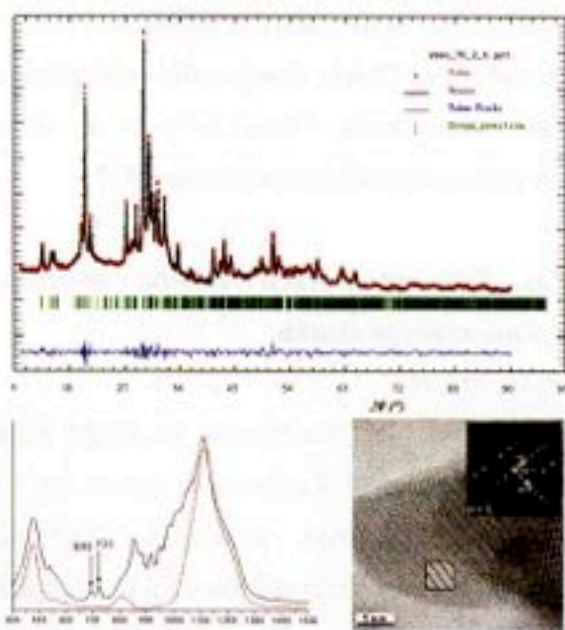
(Wyniki badań zostały opublikowane w pracach H2;H3;H4)

Tematem wielu prac, w literaturze naukowej, jest termiczna ewolucja tlenków lantanowców naniesionych na nośniki tlenkowe. Dla układów LnOx-SiO_2 (gdzie $\text{Ln} = \text{La-Lu}$) zaobserwowano zachodzenie reakcji w cieple stałym pomiędzy tlenkami w podwyższonych temperaturach [36-38;71-75]. W większości przypadków, reakcja ta zachodzi w atmosferze utleniającej, wyjątkiem jest tutaj układ $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, gdzie atmosfera redukująca jest niezbędna do utworzenia się krzemianów [76]. Dla układów bogatych w krzemionkę ($\text{SiO}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3 \geq 2$) zostało opisanych 12 typów dwukrzemianów lantanowców - $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (A, B, C, D, E, F, G, H, I, X, K, L) mogących występować w temperaturach ponad 1000°C . Typy A, B oraz C są stabilne, w temperaturach poniżej 1200°C i ciśnieniu atmosferycznym, odpowiednio dla lekkich, średnich i ciężkich lantanowców [35]. Bardzo interesującą grupę związków $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ stanowią "dwukrzemiany" typu I (które należy zapisywać w postaci $\text{Ln}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$) oraz typu B (które należy zapisywać w postaci $\text{Ln}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$), zawierające w strukturze poli-krzemianowe tetraedry, a które występują (w niskich temperaturach i normalnym ciśnieniu) odpowiednio dla lekkich (La-Pr) [37;38;72] i średnich (Eu-Er) [77] lantanowców. Dwukrzemiany typu I oraz B zostały sklasyfikowane jako nietrwałe związki powierzchniowe, które wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania ulegają przemianie odpowiednio do normalnych dwukrzemianów typu A i C [37;38;72;77]. Innym, nieobserwowany wcześniej dla lantanowców, ale znany dla podobnego do jonów Ln^{3+} jonu Y^{3+} , typem dwukrzemianów jest $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (yttrialit) [78;79]. Struktura dwukrzemianu itru

Matyśko

typu y jest unikalna, ponieważ do jej krystalizacji niezbędna jest obecność czterowartościowych jonów np. Th^{4+} (ThO_2) [78;79].

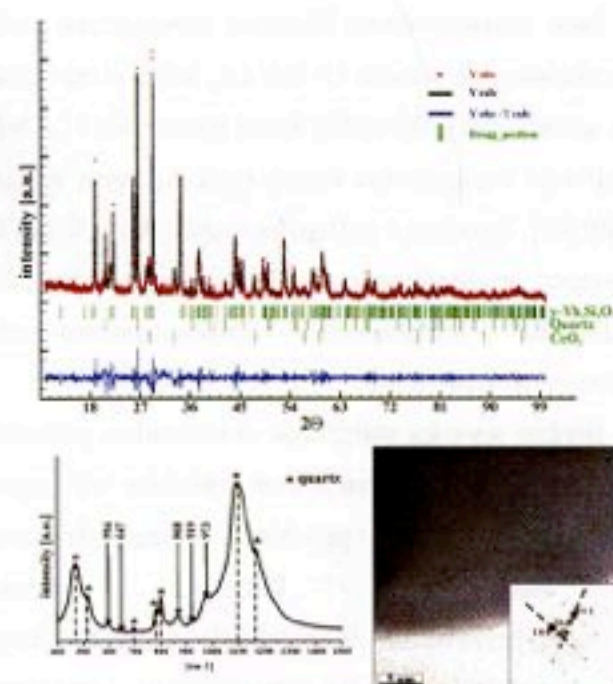
W pracach [H2;H3;H4], dogłębnie zbadano stabilność termiczną układów $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-SiO}_2$, $(\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ oraz $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Nanorozmiarowy mieszany tlenek $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ osadzony na krzemionce okazał się niezwykle stabilny zarówno teksturalnie jak i strukturalnie podczas wygrzewania w powietrzu w temperaturach do 900 °C. W temperaturze 1000 °C nastąpił rozkład osadzonego mieszanego tlenku, który był związany z migracją jonów Yb^{3+} do krzemionki, co skutkowało tworzeniem się krzemianów iterbu. Krzemian iterbu ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), który pojawił się w temperaturze 1000 °C,



Rys.3. Dyfraktogram XRD, widmo FTIR i obraz HRTEM dla próbki zawierającej $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B.

wykrystalizował w niestandardowej strukturze typu B (którą poprawnie należałoby zapisywać w postaci $\text{Yb}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$), do chwili obecnej była ona obserwowana dla krzemianu iterbu tylko w warunkach wysokociśnieniowych (Rys.3) [H2]. Otrzymany w 1000 °C krzemian, w 1100 °C powoli ulega przemianie do jednoskośnej formy $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu C. W celu wyjaśnienia tego zjawiska, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B został przygotowany przez wygrzewanie (pod normalnym ciśnieniem) wysokopowierzchniowej krzemionki zaimpregnowanej roztworem azotanu iterbu

(układ $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Potwierdzono eksperymentalnie (metodami FTIR, XRD oraz HRTEM) tworzenie się dobrze wykrywalnego $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B (izostrukturalnego z dobrze znanym $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) w układzie $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ podczas wygrzewania w 1000 °C przez 3 godziny w atmosferze powietrza (statycznej). Udokładnienie struktury oraz symulacja mikroskopowych obrazów wysokorozdzielczych, gdzie jako strukturę wyjściową użyto $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B, potwierdziły, że nowa, nieobserwowana wcześniej (pod normalnym ciśnieniem) odmiana polimorficzna krzemianu iterbu typu B została otrzymana na drodze wygrzewania układów $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-SiO}_2$ oraz $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Otrzymano następujące parametry sieci dla $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B (z danych XRD): $a = 0.6530$ nm; $b = 0.6581$ nm; $c = 1.1915$ nm; $\alpha = 94.36^\circ$; $\beta = 91.28^\circ$; $\gamma = 92.09^\circ$ (Tab.2). Dalsze dowody na istnienie fazy $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B dostarczyły badania FTIR, na których to widmach wyraźnie widoczne były pasma 693 and 723 cm^{-1} charakterystyczne dla grup $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ [H2]. Oprócz tworzenia się $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B izostrukturalnego z $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B, w układzie $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-SiO}_2$



Rys.4. Dyfraktogram XRD, widmo FTIR i obraz HRTEM dla próbki zawierającej $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y.

jonów Ce^{4+} niż w przypadku układu $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-SiO}_2$. Otrzymano następujące parametry sieci dla $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{4+}$ typu y (z danych XRD): $a = 0.7394$ nm; $b = 0.7987$ nm; $c = 0.5049$ nm; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 111.821^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ (Tab.2). Dalszych dowodów na istnienie dwukrzemianu $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y dostarczyły wyniki wysokorozdzielczej mikroskopii

Tabela 2 parametry sieci dwukrzemianów

próbka	a	b	c	α	β	γ
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B	0.6530	0.6581	1.1915	94.36	91.28	92.69
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y	0.7394	0.7987	0.5049	90	111.821	90
$\text{Ym}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu B	0.6548	0.6576	1.1920	94.39	91.19	91.81
PDF 00-031-1391						
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y	0.7297	0.8060	0.5020	90	107.63	90
PDF 04-009-6929						

elektronowej (HRTEM z obrazami FFT) oraz widma FTIR, na których zaobserwowano silne pasma charakterystyczne dla kwarcu oraz znacznie słabsze pasma przy 594, 647, 868, 919 and 973 cm^{-1} , które to są bardzo podobne do obserwowanych wcześniej, przez innych autorów, dla czystego dwukrzemianu itru ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) typu y [H3].

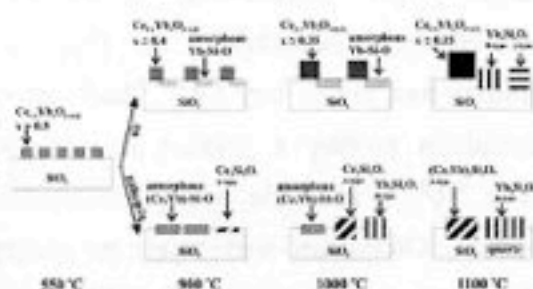
W literaturze dostępne są dość nieliczne doniesienia o tworzeniu i strukturze krystalicznej mieszanych krzemianów lantanowców ($\text{Ln}_I/\text{Ln}_{II}$). Większość z nich dotyczy mieszanych krzemianów Y/Ln sporządzonych przez wysokotemperaturowe wygrzewanie (1300–1600 $^\circ\text{C}$) w powietrzu mieszaniny odpowiednich tlenków (Y_2O_3 , Ln_2O_3 oraz SiO_2) [51]. Mieszane dwukrzemiany Y/Ln (gdzie Ln = Gd–Lu) są izostrukuralne z pojedynczymi dwukrzemianami lantanowców ($\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) a ich struktura krystaliczna zależy od średniego promienia jonowego Y–Ln [51–53] podobnie jak w przypadku pojedynczych dwukrzemianów lantanowców [29]. Jeszcze mniej wiadomo o tworzeniu i strukturze krystalicznej mieszanych

(wygrzewanego w 1100 $^\circ\text{C}$ w powietrzu) zaobserwowano krystalizację nowego, nieopisanego wcześniej dla krzemianów lantanowców $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y (Rys.4) izostrukuralnego ze znanym $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y (yttrialitem) [H3]. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu y nie występował w próbkach $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, które wygrzewano w podobnych warunkach, jest on bowiem prawdopodobnie stabilizowany dzięki obecności jonów Ce^{4+} . Dla lepszej charakterystyki strukturalnej nowej fazy krzemianowej, zakładając, że jest ona stabilizowana przez jony Ce^{4+} , Habilitantka sporządziła próbkę z wyższą zawartością jonów Yb^{3+} a znacznie niższą zawartością

dwukrzemianów zawierających dwa różne jony lantanowców. Badania prowadzone nad układem dużych krystalitów $Gd_2Si_2O_7$ domieszkowanych jonami Ce lub La, które otrzymane zostały metodą Czochralskiego, wskazują, że nawet obecność małej ilości domieszki (La lub Ce) w strukturze mieszanego krzemianu stabilizuje tetragonalną formę typu A, która to nie tworzy się w czystym układzie $Gd_2O_3-SiO_2$ [80;81]. Zgodnie z najlepszą wiedzą Habilitantki, w latach ukazania się w druku tych materiałów, w literaturze nie było żadnych danych dotyczących interakcji mieszanych tlenków lantanowców (nanorozmiarowych $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$) z krzemionką o wysokiej powierzchni właściwej.

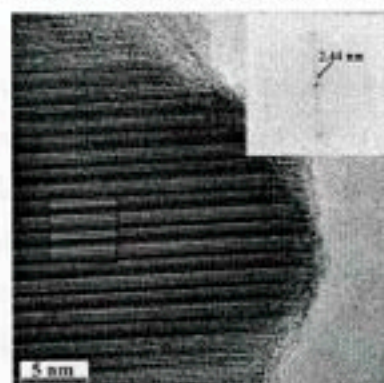
Układ $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-SiO_2$ wykazuje bardzo wysoką stabilność strukturalną podczas wygrzewania (do 900 °C) w atmosferze utleniającej [H2;H3], natomiast wyraźnie widoczna

jest różnica w przebiegu reakcji mieszany tlenek-tlenek krzemu podczas wygrzewania tego układu w atmosferze redukującej (w przepływie wodoru) [H3;H4]. Najpierw, dla próbki wygrzewanej w temperaturze 900 °C w przepływie wodoru, zaobserwowano silną amorfizację mieszanego tlenku



Rys.5. Schemat ewolucji strukturalnej próbki $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-SiO_2$ w atmosferze utleniającej i redukującej.

$Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}$ oraz bardzo słabe sygnały świadczące o początku krystalizacji krzemianu $Ce_2Si_2O_7$ typu A (na dyfraktogramach rentgenowskich). Dalsze wygrzewanie próbki $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-SiO_2$ w 1000 °C spowodowało, oprócz krzemianu $Ce_2Si_2O_7$ typu A również krystalizację krzemianu $Yb_2Si_2O_7$ typu B. Wyraźnie widoczne przesunięcie pików dyfrakcyjnych (na dyfraktogramach rentgenowskich), w stosunku do próbki CeO_2-SiO_2 , charakterystycznych dla $Ce_2Si_2O_7$ typu A w kierunku wyższych kątów jest prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się nie, czystej fazy a mieszanego dwukrzemianu Ce-Yb ($(Ce_{1-y}Yb_y)_2Si_2O_7$ typu A). Na podstawie wyników otrzymanych z wielu różnych metod badawczych dla układu $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-SiO_2$, zaproponowano schemat termicznych przemian

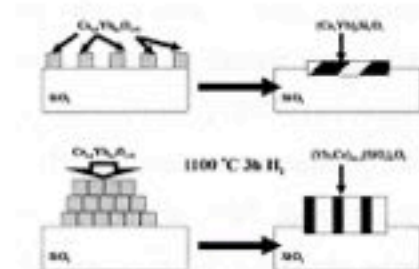


Rys.6. Obraz HRTEM krystalu mieszanego krzemianu typu A z obliczonym obrazem oraz FFT (wstawki).

struktury badanego układu (Rys.5) podczas wygrzewania go w atmosferze redukującej i utleniającej [H3].

Praca [H4] prezentuje wyniki badań nad syntezą i strukturą nanokrystalicznych, mieszanych krzemianów Ce-Yb. Używając różnych metod badawczych (TEM, XRD, FTIR, UVvis) Habilitantka, pokazała że wygrzewanie w warunkach redukujących nanokrystalicznych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ ($x = 0.3, 0.5$) osadzonych na amorficznej krzemionce

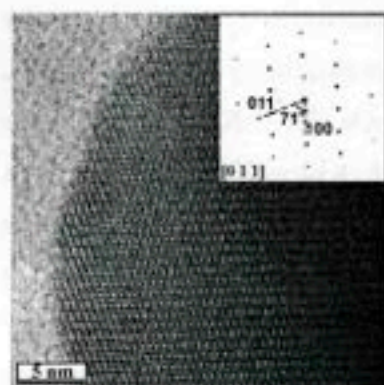
skutkuje tworzeniem się mieszanych krzemianów Ce-Yb. Ponadto, jak przewidywano, stopień dyspersji mieszanego tlenku na powierzchni krzemionki, a co za tym idzie lokalny stosunek atomowy lantanowiec/Si, określa stochiometrię tworzących się krzemianów. Jak zostało pokazane, wygrzewanie dobrze zdyspergowanych, na powierzchni bezpostaciowej krzemionki, nanokrystalicznych mieszanych tlenków Ce-Yb w atmosferze wodoru, w temperaturze 1100 °C prowadzi do tworzenia się nanokrystalicznych mieszanych



Rys.7. Schemat tworzenia się krzemianów w układzie rozproszonym i zaglomerowanym.

dwukrzemianów $(Ce_{1-x}Yb_x)_2Si_2O_7$ typu A. Dla mieszanych tlenków gdzie $x = 0.3$, oszacowany skład (z danych XRD) mieszanego dwukrzemianu $(Ce_{0.77}Yb_{0.23})_2Si_2O_7$ (Rys.6) jest bardzo zbliżony do założonego składu dla wyjściowego mieszanego tlenku a typ jego struktury bardzo dobrze wpasowuje się w znakomicie znany, literaturowy diagram fazowy odmian polimorficznych dwukrzemianów lantanowców.

Zgodnie z danymi literaturowymi, otrzymana odmiana polimorficzna mieszanego krzemianu jest izostrukтурalna ze strukturą pojedynczego dwukrzemianu, dla którego promień jonowy lantanowca jest najbliższy do średniego promienia jonowego Ce-Yb w zaproponowanym mieszanym związku. Dla próbki $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-SiO_2$, stwierdzono, dzięki badaniom XRD oraz FTIR, tworzenie się dwóch faz krzemianowych (typu A i B). Skład dwukrzemianu typu



Rys.8. Obraz HRTEM kryształu mieszanego krzemianu typu oksyapatytu z FFT (wstawka).

A oszacowano na $(Ce_{0.58}Yb_{0.42})_2Si_2O_7$. Średnie promienie jonowe lantanowca obliczone dla $(Ce_{0.77}Yb_{0.23})_2Si_2O_7$ oraz $(Ce_{0.58}Yb_{0.42})_2Si_2O_7$ wyniosły odpowiednio 0.1106 oraz 0.1077 nm, co odpowiada promieniom jonowym Nd^{3+} oraz Sm^{3+} . W obu przypadkach, dwukrzemian typu A jest stabilną odmianą polimorficzną w temperaturach poniżej 1200 °C. Oszacowano, że maksymalne stężenie jonów Yb^{3+} w kationowej podsieci dwukrzemianu $(Ce_{1-x}Yb_x)_2Si_2O_7$ typu A sięga do ~40% (at). Dla wyższych stężeń jonów Yb^{3+} w wyjściowym tlenku, jako druga faza tworzy się dwukrzemian $(Yb_{1-x}Ce_x)_2Si_2O_7$ typu B [H4].

Wielkość dyspersji nanokrystalicznego mieszanego tlenku na powierzchni krzemionki gra zasadniczą rolę w procesie tworzenia krzemianów (Rys.7). W próbce, zawierającej nanokrystality mieszanego tlenku równomiernie rozłożone na powierzchni krzemionki (lokalny stosunek molowy Ln:Si jest mały), tworzy się mieszany dwukrzemian $(Ce_{1-x}Yb_x)_2Si_2O_7$ typu A (gdzie Ln:Si = 1:1). Podczas gdy w próbce zawierającej aglomeraty mieszanego tlenku na SiO_2 (lokalny stosunek molowy Ln:Si jest wysoki), reakcja prowadzi

Notatka

do utworzenia, nie opisywanego wcześniej, mieszanego krzemianu typu oksyapatytu (Rys.8) $\text{Yb}_3\text{Ce}_{9.33-y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Ln:Si} \approx 10:6$) [H4].

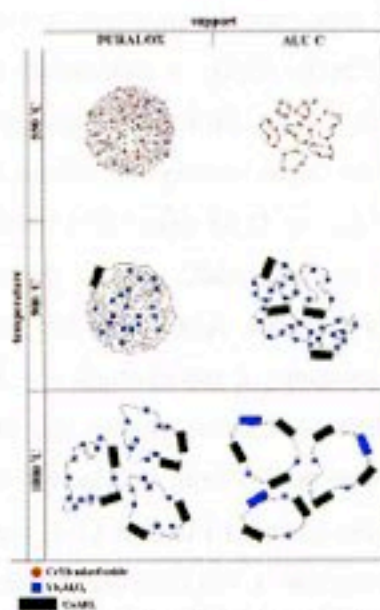
Oddziaływania w układzie $\text{nanoCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ w funkcji składu, temperatury i atmosfery wygrzewania oraz homogeniczności mieszanego tlenku.

(Wyniki badań zostały opublikowane w pracach H5;H6;H7;H8)

Nośnik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o wysokiej powierzchni właściwej jest bardzo chętnie wykorzystywany w badaniach katalitycznych, jednak w literaturze można znaleźć dane dotyczące wielu typów tego nośnika użytego w różnych układach [42;43;82]. Opisywane w literaturze nośniki Al_2O_3 wykazują wyraźne różnice w wielkości powierzchni właściwej BET i/lub dyskretne różnice w strukturze krystalicznej. Biorąc pod uwagę fakt, że stosowane nośniki różnią się właściwościami fizyko-chemicznymi, może stanowić to problem dla poprawnej interpretacji przebiegu reakcji ciało stałe - ciało stałe pomiędzy fazą rozproszoną a nośnikiem. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych nośników $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, używanych do zastosowań katalitycznych, jest "Puralox" - nanoproszek $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, który został uformowany w sferyczne, porowate kształtki [83]. Kolejnym nośnikiem Al_2O_3 , który często przewija się w doniesieniach literaturowych jest nanoproszek "Alu-C" [84]. W podwyższonych temperaturach, w wyniku reakcji biegnącej w ciele stałym pomiędzy silnie rozproszonym tlenkiem lantanowca a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tworzą się rozmaite gliniany, których struktury krystaliczne zależą od warunków wygrzewania i składu chemicznego (stosunek Ln:Al) mieszaniny reakcyjnej. W odróżnieniu od układu $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ln - trójwartościowy jon lantanowca), gdzie podczas wygrzewania tworzyły się różne gliniany $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$), LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) oraz $\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) [47], w reakcji CeO_2 z tlenkiem glinu mogą tworzyć się tylko dwa związki: CeAlO_3 and $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ [42;47;48]. Przebieg reakcji w układzie $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ silnie zależy od wielu czynników, takich jak: temperatura [85;86], powierzchnia kontaktu pomiędzy reagentami (metoda syntezy układu) [87] oraz skład mieszaniny reakcyjnej (stężenie jonów ceru) [47]. W warunkach normalnych stabilną odmianą polimorficzną dla glinianu CeAlO_3 jest związek perowskitowy o strukturze tetragonalnej [49]. Nie zauważono także żadnych przemian fazowych z udziałem tetragonalnego CeAlO_3 zachodzących poniżej temperatury pokojowej [50]. Z drugiej strony, glinian CeAlO_3 ulega przemianom strukturalnym odpowiednio do struktur ortorombowej, romboedrycznej oraz regularnej w podwyższonych temperaturach, w 100, 200 oraz 1100 °C [50]. Jak wskazują dane literaturowe [88], najmniejszy zaobserwowany rozmiar krystalitów, utworzonego na drodze zmodyfikowanej metody roztworowo-spaleniowej, CeAlO_3 (o strukturze tetragonalnej) został oszacowany na ~50 nm.

W publikacji [H5] zaprezentowano wyniki badań nad reakcjami biegnącymi w ciele stałym w układach $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ w zależności od tekstury nośnika (formulacji) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. W charakterze nośników dla silnie rozproszonych tlenków lantanowców zostały użyte nośniki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, które wyraźnie różnią się teksturą i formą - nieporowaty nanoproszek oraz mikroporowate sfery. Obrazy TEM oraz SEM bardzo przejrzysto pokazują różnice w morfologii obu nośników. Nośnik AluC jest w postaci luźnego proszku, którego ziarna budują aglomeraty nanokrystalitów Al_2O_3 (10-30 nm), podczas gdy nośnik Puralox to mikrosfery (50-200 μm) zbudowane, z mniejszych niż dla AluC, nanokrystalitów Al_2O_3 (5-20 nm). Porównanie rozkładu wielkości porów dla obu nośników Al_2O_3 pokazuje znaczące różnice w średnim rozmiarze porów oraz rozkładach ich wielkości. Jak pokazano, zakres wielkości porów zmierzony dla nośnika Puralox (2-12 nm) był znacznie węższy niż ten dla AluC (2-25 nm), co jest związane z większą zawartością dużych porów w przypadku nośnika AluC. Wyrzutowanie próbek $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ w atmosferze redukującej skutkuje zajściem reakcji pomiędzy tlenkami lantanowców a tlenkiem glinu, która przebiega w inny sposób dla próbek przygotowanych z użyciem nośnika Puralox niż AluC [H5].

Wyrzutowanie próbki $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (AluC) w warunkach redukujących w 900 °C prowadzi do tworzenia się krystalicznych glinianów ceru i iterbu. Jednakowoż, w odróżnieniu od próbki przygotowanej na nośniku AluC, krystalizacja CeAlO_3 jest silnie hamowana na nośniku Puralox. Według danych otrzymanych z XRD oraz TEM, CeAlO_3 krystalizuje w postaci dość dużych krystalitów (powyżej 15 nm) na powierzchni nośnika AluC, ale jest on prawie niewidoczny gdy jako nośnika użyto Puralox. Jednym z możliwych powodów tłumaczącym różnice w oddziaływaniu pomiędzy fazą rozproszoną a nośnikiem (w przypadku gdy obie próbki mają ten sam skład chemiczny) jest różnica w charakterystykach teksturalnych obu nośników. Nośnik Al_2O_3 Puralox zawiera pory o wąskim rozkładzie wielkości (o średniej wielkości 8 nm) i maksymalnej wielkości porów około 11 nm. Dla nośnika Alu C, rozkład wielkości porów jest znacznie szerszy (średnia wielkość 9,8 nm) a wraz z tym istotny wkład do charakterystyki tego nośnika wnoszą duże pory (między 12 a 18 nm). Habilitantka zakłada, że faza CeAlO_3 potrzebuje do procesu krystalizacji/nukleacji pewną ilość wolnej przestrzeni. W przypadku próbek $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Puralox) oraz $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Puralox), gdzie w charakterystyce nośnika dominują małe pory, krystaliczna faza CeAlO_3 może tworzyć się jedynie na zewnętrznych powierzchniach mikro-sfer Al_2O_3 lub wewnątrz nielicznych dużych porów występujących w nośniku Puralox. Hipoteza ta wyjaśnia, dlaczego tak niewiele tej fazy zaobserwowano w próbkach wygrzewanych w 900 °C, gdzie jako nośnik użyty został $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Puralox}$. W odróżnieniu od CeAlO_3 , krystalizacja małych krystalitów $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ zachodzi w podobny

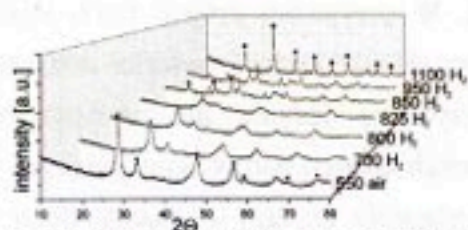


Rys. 9. Schemat ewolucji strukturalnej układu $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ w atmosferze redukującej w zależności od tekstury nośnika.

sposób na obu nośnikach Al_2O_3 . Sytuacja ulega zmianie dla próbek wygrzewanych w najwyższych temperaturach (powyżej $1000\text{ }^\circ\text{C}$), podczas gdy na skutek spiekania tlenku glinu mikropory obecne w Puralox zapadają się - powstają większe pory, które umożliwiają krystalizację dużych kryształitów CeAlO_3 . Dla próbek $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Puralox) oraz $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (AluC) po obróbce termicznej w $1000\text{ }^\circ\text{C}$, zauważono bardzo wyraźną różnicę w średnim rozmiarze kryształitów CeAlO_3 oraz $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, gdzie obliczone (z danych XRD) średnie rozmiary kryształitów sięgały $\sim 20\text{ nm}$ oraz $\sim 10\text{ nm}$ odpowiednio dla CeAlO_3 i $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Co ciekawe, w przypadku układu $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, tworzenie się krystalicznej fazy $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ zaobserwowano w temperaturze o $100\text{ }^\circ\text{C}$ wyższej niż w przypadku układu $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Główną fazą występującą w próbce $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (AluC) po wygrzewaniu w $900\text{ }^\circ\text{C}$ był krystaliczny tlenek iterbu (Yb_2O_3). Ponadto, na dyfraktogramach rentgenowskich zaobserwowano niewielką ilość innej fazy, którą jest prawdopodobnie nanowymiarowy i/lub bezpostaciowy $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Dobrze wykrywalna faza $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ była natomiast wyraźnie widoczna (na dyfraktogramach rentgenowskich) po obróbce termicznej w temperaturze $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [H5].

Najważniejszym wynikiem powyższych badań było, stwierdzenie Habilitantki, że forma i tekstura nośnika katalitycznego jest bardzo ważnym parametrem określającym właściwości katalizatora w warunkach reakcyjnych. Przebieg reakcji ciało stałe - ciało stałe pomiędzy fazą aktywną a nośnikiem jest silnie związany z makro teksturą nośnika. Zaproponowano także schemat termicznych przemian struktury (Rys.9) badanych układów ($\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2O_3 - AluC lub Puralox) w atmosferze redukującej [H5].

Jak już wspomniano, w wyniku reakcji CeO_2 z tlenkiem glinu mogą powstać tylko dwa związki: CeAlO_3 oraz $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ [42;47;48]. Zgodnie z danymi dostępnymi literaturze

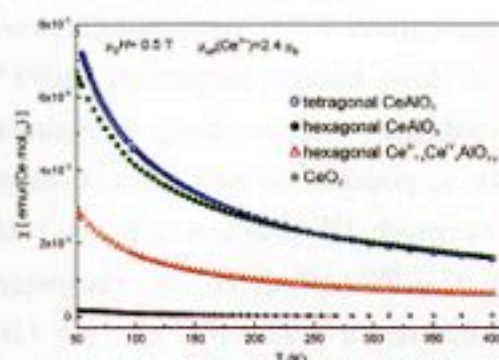


Rys. 10. Dyfraktogramy XRD dla próbki $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.
 • - CeO_2 , ◆ - tetragonalny CeAlO_3 , ■ - heksagonalny CeAlO_3 , nie zaznaczony - Al_2O_3 .

[49], w warunkach normalnych, CeAlO_3 krystalizuje w strukturze tetragonalnej, ale w podwyższonych temperaturach jego struktura może przekształcić się w strukturę rombową, romboedryczną i sześcienną [50]. Jak wiadomo, faza LnAlO_3 o strukturze heksagonalnej może tworzyć się w układach $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

(syntezowanych mokrymi metodami chemicznymi) zawierających jony średnich i ciężkich lantanowców (Sm^{3+} – Lu^{3+} [89-91] oraz Y^{3+} [92;93]). Temperatura krystalizacji heksagonalnego glinianu LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$ oraz Y), waha się w okolicach 900 °C [89;90;92;93], i jest podobna do tej niezbędnej do krystalizacji tetragonalnego CeAlO_3 [94] (który wymaga jednak atmosfery redukującej).

W pracach [H6] oraz [H7] zaprezentowano wyniki badań nad reakcją ciało stałe - ciało stałe biegnącą w silnie zdyspergowanym układzie CeO_2 – Al_2O_3 w warunkach redukujących. Po raz pierwszy, potwierdzono (za pomocą metod TEM, XRD, FT-IR oraz badań podatności magnetycznej) tworzenie się, w temperaturze 850 °C, nowej, metastabilnej fazy CeAlO_3 o strukturze heksagonalnej (Rys.10), izostrukturnalnej z heksagonalnym YAlO_3 . Powyżej 900 °C heksagonalna faza ulegała przemianie strukturalnej do zwyczajnej, tetragonalnej odmiany polimorficznej. W temperaturach 850–900 °C, zaobserwowano współistnienie obu odmian polimorficznych CeAlO_3 (heksagonalnej i tetragonalnej), ale w wyższych temperaturach heksagonalny CeAlO_3 zanikał. Zgodnie z wynikami opisywanymi wcześniej w literaturze, ze wzrostem temperatury wygrzewania, w układzie CeO_2 – Al_2O_3 , następowała amorfizacja



Rys.11. Podatność magnetyczna zmierzona dla układu CeO_2 – Al_2O_3 .

nanocząstek tlenku ceru na powierzchni Al_2O_3 . Zwiększenie temperatury wygrzewania do 825 °C doprowadziło do utworzenia się pierwszych, krystalicznych produktów reakcji w układzie CeO_2 – Al_2O_3 . Najpierw, zaobserwowano pojawienie się bardzo słabych sygnałów rentgenowskich (na dyfraktogramach rentgenowskich) charakterystycznych dla CeAlO_3 o strukturze tetragonalnej. Obok tetragonalnego CeAlO_3 , na dyfraktogramach rentgenowskich wykonanych dla próbki CeO_2 – Al_2O_3 wygrzewanej w 850 °C, zaobserwowano refleksy wskazujące na tworzenie się jakiejś innej fazy. Nowa faza wydawała się być inną odmianą polimorficzną CeAlO_3 , podobną strukturalnie do heksagonalnych odmian LnAlO_3 (gdzie Ln – ciężki lub średni lantanowiec). W wyższych temperaturach (950–1100 °C), w próbce wzrasta procentowa zawartość tetragonalnej fazy CeAlO_3 a maleje heksagonalnej, by w temperaturze wygrzewania 1100 °C całkowicie zaniknąć. To pokazuje, że CeAlO_3 o strukturze heksagonalnej jest najprawdopodobniej fazą metastabilną, która ulega przemianie do tetragonalnej, równowagowej odmiany polimorficznej. Dane otrzymane z pomiarów

Tabela 3. Dane krystalograficzne dla glinianów ceru.

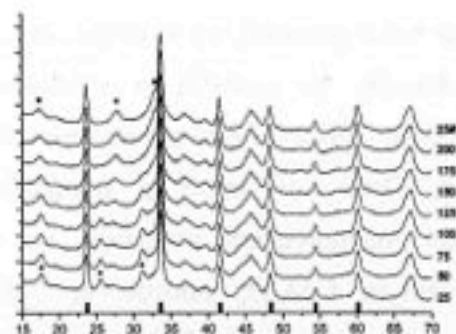
Parametry sieci	a [nm]	b [nm]	c [nm]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [nm ³]
$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.376	0.376	1.026	90	90	120	0.126
CeAlO_3 , β	0.406	0.406	1.014	90	90	120	0.145
CeAlO_3 , α PDF 00-055-0673	0.531	0.531	0.760	90	90	90	0.214
ErAlO_3 , β PDF 04-096-5194	0.366	0.366	1.050	90	90	120	0.122

podatności magnetycznej wskazują, że w heksagonalnym CeAlO_3 obecne są tylko jony Ce^{3+} (Rys.11) (brak Ce^{4+}), tak jak w przypadku fazy tetragonalnej. Objętość

komórki elementarnej obliczona dla fazy heksagonalnej jest jednak o 26% większa niż odmiany tetragonalnej, co może wskazywać, że heksagonalny CeAlO_3 jest stabilizowany przez oddziaływania z nośnikiem Al_2O_3 . Określone, z wyników XRD, parametry sieci dla heksagonalnej fazy CeAlO_3 są następujące: $V^3 = 0.146 \text{ nm}^3$; $a = 0.407 \text{ nm}$; $b = 0.407 \text{ nm}$; $c = 1.020 \text{ nm}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ (Tab.3) [H6].

W pracy [H7] zaprezentowano kolejne badania dotyczące interakcji w układzie $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ w kontrolowanym, cyklicznym procesie utleniania-redukcji. Stwierdzono, że nanokrystaliczna faza CeAlO_3 o strukturze heksagonalnej obecna w układzie po redukcji wodorem w temperaturze 850°C , podczas utleniania w $175\text{--}200^\circ\text{C}$ (Rys.12), przekształca się w podobną fazę heksagonalną o wzorze sumarycznym $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$. Wyniki otrzymane z pomiaru podatności magnetycznej wskazują na to, że struktura heksagonalnej fazy $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ zawiera ~60 mol% jonów Ce^{4+} (Rys.11), podczas gdy obie fazy, tetragonalna i heksagonalna, CeAlO_3 zawierają tylko jony Ce^{3+} . Faza $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ okazała się być stabilna w warunkach redukujących do temperatury 600°C , ale w 700°C obie fazy ($\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ oraz tetragonalna CeAlO_3) uległy rozkładowi na pierwotne tlenki CeO_2 oraz Al_2O_3 . Natomiast redukcja w wodorze w temperaturze 700°C powoduje przemianę $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ na powrót w heksagonalną fazę $\text{Ce}^{\text{III}}\text{AlO}_3$, która w temperaturze 1000°C (podczas wygrzewania w przepływie wodoru) rekrytalizuje w dobrze znany, tetragonalny CeAlO_3 . Właściwości red-ox heksagonalnego CeAlO_3 są podobne do tych obserwowanych dla CeO_2 , rodzi to nowe możliwości dla badań katalitycznych. Określone, z wyników XRD, parametry sieci dla nowej, heksagonalnej fazy $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ są następujące: $V^3 = 0.126 \text{ nm}^3$; $a = 0.376 \text{ nm}$; $b = 0.376 \text{ nm}$; $c = 1.026 \text{ nm}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ (Tab.3) [H7].

W literaturze naukowej [48;54-58] znaleziono niewiele doniesień o nanocząstkach mieszanych tlenków lantanowców osadzonych na Al_2O_3 (lub Al_2O_3 modyfikowanym jonami La^{3+}). Z uwagi na zdolność ceru do zmiany stopnia utlenienia w warunkach redukujących $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, stabilność termiczna nanokrystalicznych mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$



Rys.12. Dyfraktogramy XRD in-situ dla $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, 850°C H_2 , zarejestrowane w powietrzu dla $25\text{--}200^\circ\text{C}$
♦ – $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3_h}$, * – CeAlO_{3_h} , | – CeAlO_{3_t} .

osadzonych na nośniku Al_2O_3 silnie zależy od atmosfery wygrzewania. Podczas wygrzewania w atmosferze redukującej w temperaturze 900°C zauważono krystalizację perowskitowej fazy LnAlO_3 ($\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr lub Tb , lub prawdopodobnie mieszanych glinianów) [49;54;56]. Zaobserwowano, że mieszany tlenek $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-y}$ osadzony na powierzchni modyfikowanego tlenku glinu wykazuje dużą stabilność podczas

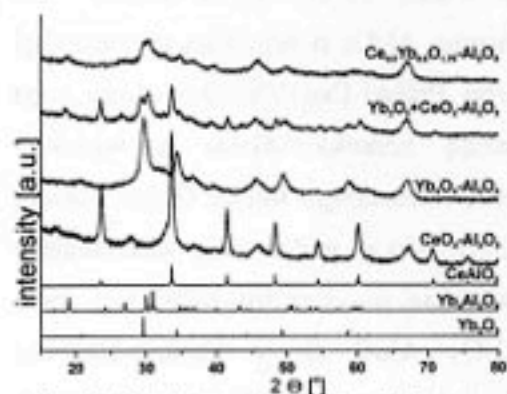
wygrzewania w temperaturach do 900 °C zarówno w atmosferze utleniającej jak i obojętnej [54;55]. Niedawno, szczegółowo zbadano przebieg reakcji ciało stałe - ciało stałe w układzie $Ce_{0.5}Er_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$ [57;58]. Podczas wygrzewania układu w temperaturze 800 °C w warunkach redukujących, nanocząstki mieszanego tlenku $Ce_{0.5}Er_{0.5}O_{1.75}$ reagują z nośnikiem Al_2O_3 tworząc amorficzną fazę glinianową. Następnie, w 900 °C, amorficzna faza glinianowa Ce-Er-Al-O ulega krystalizacji głównie do mieszanego glinianu $(Er,Ce)_4Al_2O_9$ o strukturze jednoskośnej oraz w niewielkim stopniu do tetragonalnego $(Ce,Er)AlO_3$ [57]. Różnice w przebiegu reakcji ciało stałe - ciało stałe (pomiędzy układami $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-\gamma}-Al_2O_3$ oraz $Ce_{0.5}Er_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$) mogą być związane z różną homogenicznością osadzonych na nośniku Al_2O_3 nanokrystalicznych, mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}$. Pomiary STEM-EDX pokazały, że w przypadku układu $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\gamma}-Al_2O_3$ [49] (który został przygotowany przez prostą impregnację nośnika wodnym roztworem odpowiedniej mieszaniny azotanów ceru i prazeodymu) na powierzchni nośnika obecna była cała gama różnych mieszanych tlenków Ce-Pr o rozmaitym stosunku Ce/Pr. W odróżnieniu od multifazowego układu $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\gamma}-Al_2O_3$, w układzie $Ce_{0.5}Er_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$, przygotowanym przez impregnację Al_2O_3 organiczną dyspersją nanokrystalicznych mieszanych tlenków Ce-Er (otrzymanymi techniką strącania w mikroemulsji), mieszany tlenek okazał się być jednofazowy (sprawdzono badaniami STEM-EDX) [58].

W publikacji [H8] zaprezentowano wyniki badań nad termiczną ewolucją układów $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$, $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$, $(CeO_2+Yb_2O_3)-Al_2O_3$, $CeO_2-Al_2O_3$ oraz $Yb_2O_3-Al_2O_3$. Próbkki $CeO_2-Al_2O_3$, $Yb_2O_3-Al_2O_3$ oraz $(CeO_2+Yb_2O_3)-Al_2O_3$ ($Ln/Al=1/10$, $Ce/Yb=1/1$) zostały sporządzone przez impregnację nośnika Al_2O_3 o wysokiej powierzchni właściwej wodnymi roztworami azotanów ceru i/lub iterbu. Próbkki $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$ oraz $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$ przygotowano przez impregnację nośnika Al_2O_3 o wysokiej powierzchni właściwej organiczną dyspersją nanocząstek mieszanego tlenku (które zostały uprzednio sporządzone metodą strącania w mikroemulsji). Biorąc pod uwagę wcześniejsze doświadczenie Habilitantki [H5], jako nośnik Al_2O_3 o wysokiej powierzchni właściwej użyto w obecnych badaniach komercyjnego nośnika Al_2O_3 AluC firmy Evonik-Degussa (powierzchnia właściwa 100 m²/g). Podczas obróbki cieplnej w atmosferze utleniającej, nanokrystaliczne mieszane tlenki $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-\gamma}$ (osadzone na powierzchni Al_2O_3) wykazują bardzo wysoką stabilność strukturalną. W przypadku mieszanego tlenku $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}$, nie zaobserwowano żadnych produktów reakcji ciało stałe - ciało stałe pomiędzy $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}$ a Al_2O_3 nawet w temperaturze 1100 °C. Podczas wygrzewania jedyną zmianą, jaką zauważono, był wzrost średniej wielkości kryształitów mieszanego tlenku z ~2.5 nm do ~12 nm. W przypadku tlenku bogatszego w iterb ($Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}$), na dyfraktogramie rentgenowskim zaobserwowano pojawienie się bardzo słabych pików charakterystycznych dla heksagonalnej

Handwritten signature: Hatah

formy YbAlO_3 (dla próbki wygrzewanej w 1100°C). Zupełnie inny przebieg termicznej ewolucji dla układów $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ zaobserwowano dla próbek poddanych obróbce termicznej w warunkach redukujących. Po wygrzaniu próbek w temperaturze 900°C zaobserwowano tworzenie się krystalicznych glinianów. W układach mieszany tlenek-tlenek glinu, które zostały poddane obróbce cieplnej w temperaturze 900°C , zaobserwowano krystalizację glinianów CeAlO_3 (o strukturze tetragonalnej) oraz $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (o strukturze jednoskośnej). Po zwiększeniu temperatury wygrzewania do 1100°C , zaobserwowano przemianę strukturalną wcześniej utworzonego glinianu $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ do dwóch innych - $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ oraz YbAlO_3 . Jednocześnie, podczas wygrzewania w 1100°C , zaobserwowano, że średni rozmiar krystalitów tetragonalnego glinianu CeAlO_3 nieznacznie tylko zwiększył się z $\sim 20\text{ nm}$ w 900°C do $\sim 25\text{ nm}$ w 1100°C [H8].

Bardzo interesującym zjawiskiem, mogącym zaistnieć w układach wielofazowych to efekt synergiczny składników. Zaobserwowano, że podczas wygrzewania układu $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 900°C (w warunkach redukujących), następuje intensywna krystalizacja tetragonalnego glinianu CeAlO_3 oraz bardzo słaba w przypadku heksagonalnej odmiany polimorficznej tego glinianu. Zupełnie odwrotnie, dla układu $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ wygrzewanego w tych samych warunkach nie zaobserwowano żadnych śladów zajścia reakcji ciało stałe - ciało stałe. Dopiero podwyższenie temperatury wygrzewania do 1000°C spowodowało silną reakcję pomiędzy nanokrystalicznym Yb_2O_3 ($\sim 8\text{ nm}$) a nośnikiem Al_2O_3 , z utworzeniem drobnokrystalicznego ($\sim 13\text{ nm}$) produktu - $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Gdy wzięte pod uwagę zostaną układy,



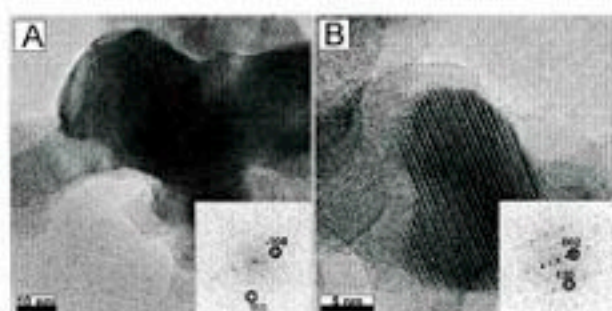
Rys.13. Dyfraktogramy XRD dla próbek grzanych w $900^\circ\text{C}/3\text{h H}_2$.

w których na powierzchni Al_2O_3 rozdyspergowane są mieszane tlenki bądź mieszanina tlenków, temperatura, w której następuje krystalizacja glinianu $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, jest różna (Rys.13). Na dyfraktogramach rentgenowskich wykonanych dla próbki $(\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($900^\circ\text{C}/\text{H}_2$), dobrze widoczne są piki charakterystyczne dla obu faz - CeAlO_3 oraz $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. W przypadku próbki $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (po wygrzewaniu w tych samych warunkach), na dyfraktogramie

rentgenowskim zaobserwowano obecność pików charakterystycznych dla $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, ale brak jest tych od CeAlO_3 . Nieobecność fazy CeAlO_3 w próbce $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}-\text{Al}_2\text{O}_3$ może być związana ze słabą interakcją pomiędzy dobrze zdefiniowanymi i dobrze rozdyspergowanymi nanokrystalitami $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.85}$ a powierzchnią nośnika Al_2O_3 . W przypadku próbki $(\text{CeO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$, morfologia oraz skład mikrofazowy nanokrystalicznych, mieszanych tlenków są bardzo słabo zdefiniowane. Reasumując, ze względu na obecność dwóch różnych

jonów lantanowców, w układach $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$ oraz $(CeO_2+Yb_2O_3)-Al_2O_3$ procesy krystalizacji faz $CeAlO_3$ i $Yb_4Al_2O_9$ są, w podwyższonych temperaturach, odpowiednio utrudnione bądź promowane. Powyższe różnice w krystalizacji glinianów są związane za współistnieniem jonów Ce^{4+} oraz Yb^{3+} w obu próbkach [H8].

Zaobserwowano podobieństwa w przebiegu reakcji ciało stałe - ciało stałe, a tym samym w produktach reakcji, pomiędzy układami bogatymi w iterb ($Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$ oraz $(CeO_2+Yb_2O_3)-Al_2O_3$) lub bogatymi w cer ($Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$) a ich odpowiednimi pojedynczymi układami $Yb_2O_3-Al_2O_3$ lub $CeO_2-Al_2O_3$. Analiza fazowa różnych produktów reakcji w układzie mieszany tlenek-tlenek glinu wskazuje, że w układach $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75}-Al_2O_3$ oraz $(CeO_2+Yb_2O_3)-Al_2O_3$ tworzą się mieszane gliniany typu



Rys.14. Obrazy HRTEM dla (A) tetragonalnego $(Ce,Yb)AlO_3$, i (B) jednoskośnego $(Ce,Yb)_4Al_2O_9$.

$Ce_{1-x}Yb_xAlO_3$ oraz $(Yb_{1-b}Ce_b)_4Al_2O_9$ (Rys.14). Zaobserwowano znaczne różnice w objętościach komórek elementarnych obliczonych dla czystego $CeAlO_3$ (użytego jako odnośnik) i dla mieszanego glinianu $Ce_{1-x}Yb_xAlO_3$. Ten sam efekt zaobserwowano w przypadku pary $Yb_4Al_2O_9$ oraz $(Yb_{1-b}Ce_b)_4Al_2O_9$. Dla układów

bogatych w cer ($Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$ oraz $CeO_2-Al_2O_3$), reakcja pomiędzy jonami ceru a Al_2O_3 zachodzi tylko w warunkach redukujących z utworzeniem stabilnego, tetragonalnego glinianu $CeAlO_3$. Po wygrzewaniu próbek w temperaturze 900 °C, w obu próbkach zaobserwowano obecność dużych krystalitów (~20 nm) $CeAlO_3$. Bardzo interesujący wynik został zaobserwowany dla próbki $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$ wygrzewanej kolejno w przepływie wodoru w temperaturach 900 oraz 1000 °C. Niewielka ilość fazy $Yb_4Al_2O_9$, znaleziona na dyfraktogramie rentgenowskim wykonanym dla próbki $Ce_{0.7}Yb_{0.3}O_{1.85}-Al_2O_3$ (poddanej uprzednio obróbce termicznej w 900 °C), niespodziewanie zanika w próbce wygrzanej w temperaturze 1000 °C. Późniejsze podwyższenie temperatury wygrzewania do 1100 °C spowodowało jedynie wzrost średniego rozmiaru krystalitów glinianu $CeAlO_3$. Na podstawie wykonanych badań, Habilitantka zakłada, że w temperaturach powyżej 900 °C, krystality $Yb_4Al_2O_9$ rozpuszczają się na powierzchni nośnika, a następnie jony Yb domieszkują strukturę $CeAlO_3$ co skutkuje powstawaniem niski domieszkowanych mieszanych związków $Ce_{1-x}Yb_xAlO_3$ [H8].

4.2.4. Podsumowanie

Powyższe wyniki jasno wskazują, że makro-mikrostruktura mieszanych tlenków typu $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ oraz odpowiednich czystych tlenków, ma istotny wpływ na przebieg reakcji

ciało stałe – ciało stałe w układach zawierających silnie rozproszone mieszane tlenki lantanowca osadzone na nośniku tlenkowym oraz na strukturę tworzących się w tych procesach produktów.

Do istotnych osiągnięć badawczych Habilitantki należy zaliczyć następujące wyniki:

1. Zaproponowano dwa modele dla zdefektowanych struktur (typu F# oraz C#) dla nanokrystalicznych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$, gdzie $x < 0.5$ oraz $x \geq 0.5$. Na podstawie powyższych modeli skonstruowano mechanizm przemiany strukturalnej $F \rightarrow F# \rightarrow C# \rightarrow C$ dla mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ przebiegający wraz ze zwiększaniem stężenia jonów Yb^{3+} w strukturze mieszanego tlenku, który to model może być po dokonaniu niezbędnych poprawek zastosowany także do opisu innych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$.
2. Wyniki OSC, otrzymane dla serii próbek $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ ($x = 0.3; 0.5$ oraz 0.7), wskazują, że obecność uporządkowanych luk tlenowych w strukturze mieszanego tlenku ułatwia mobilność jonów tlenowych oraz zwiększa redukowalność jonów ceru. Dzięki wysokiej stabilności strukturalnej oraz redukowalności, nanorozmiarowe mieszane tlenki $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ wydają się być dobrymi kandydatami na katalizatory w reakcjach utlenienia w podwyższonych temperaturach.
3. Jak zauważono, dwie nowe, nieopisane wcześniej odmiany polimorficzne $Yb_2Si_2O_7$ pojawiły się podczas wygrzewania w warunkach utleniających lub redukujących (przy ciśnieniu atmosferycznym) nanocząstek Yb_2O_3 i mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ osadzonych na SiO_2 . Nietypowa odmiana polimorficzna krzemianu iterbu powstająca w $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (w atmosferze redukującej jak i utleniającej) daje się opisać jako nietypowa struktura typu B dwukrzemianu iterbu (poprawny zapis $Yb_4[Si_3O_{10}][SiO_4]$). Do chwili publikacji artykułu, którego współautorem jest Habilitantka, krystalizacja odmiany polimorficznej typu B dla dwukrzemianu iterbu była odnotowywana tylko dla warunków podwyższonego ciśnienia. W temperaturze $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $Yb_2Si_2O_7$ typu B powoli ulega przemianie strukturalnej do dobrze znanego, jednoskośnego dwukrzemianu typu C (normalny). Ponadto, w przypadku układów mieszany tlenek Ce-Yb-O- SiO_2 , w temperaturze $1100\text{ }^\circ\text{C}$ tworzy się dwukrzemian iterbu o nieoczekiwanej strukturze (nieopisanej wcześniej) $y-Yb_2Si_2O_7$, która jest izostrukturalna z dobrze znanym $y-Y_2Si_2O_7$ (yttrialit). $Yb_2Si_2O_7$ typu y nie występuje w tych samych warunkach w układzie $Yb_2O_3-SiO_2$, prawdopodobnie przyczyną takiego stanu rzeczy jest stabilizowanie struktury typu y dzięki obecności niewielkiej ilości jonów Ce^{4+} .
4. Reakcja ciało stałe – ciało stałe biegnąca w układzie $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}-SiO_2$, podczas wygrzewania w warunkach redukujących, prowadzi do tworzenia się mieszanych krzemianów cer-iterb. Stopień dyspersji mieszanego tlenku na powierzchni krzemionki, a

Handwritten signature

tym samym lokalny stosunek molowy Ln/Si, determinuje strukturę tworzącego się krzemianu. Nanokrystality mieszanego tlenku, które zostały równomierne rozdyspergowane na powierzchni nośnika w wyniku reakcji z krzemionką tworzą mieszane dwukrzemiany typu A $((\text{Ce}_{1-y}\text{Yb}_y)_2\text{Si}_2\text{O}_7)$, a w przypadku układu, gdzie nanokrystality mieszanego tlenku tworzą na powierzchni nośnika duże aglomeraty, jako przejściowa faza tworzy się, nieopisana wcześniej w literaturze, mieszany krzemian typu oksyapatytu $(\text{Yb}_y\text{Ce}_{9.33-y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$.

5. Najważniejszym wynikiem, otrzymanym podczas nowatorskich badań nad przebiegiem reakcji ciało stałe – ciało stałe w układach pojedyncze lub mieszane tlenki Ce-Yb – tlenek glinu w podwyższonych temperaturach w warunkach redukujących, okazała się obserwacja, że formulacja nośnika (pierwszy raz porównano wyniki dla próbek sporządzonych z użyciem dwóch różnych rodzajów nośnika Al_2O_3 – nanoproszku oraz mikroporowatych cząstek o sferycznych kształtach) jest bardzo ważnym parametrem, który istotnie wpływa na zachowanie się katalizatora w badanych warunkach. Przebieg reakcji (w ciele stałym) pomiędzy rozproszoną fazą aktywną (nanorozmiarowe CeO_2 lub $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-x/2}$) a nośnikiem, jest silnie związana z makrostrukturą nośnika (Al_2O_3 - porowatość). Proces krystalizacji dużych cząstek CeAlO_3 jest silnie hamowany w przypadku użycia mikroporowatego nośnika (Al_2O_3 - mikrosfery) a z drugiej strony jest on promowany dla próbek przygotowanych z użyciem nośnika o dużych porach (Al_2O_3 - nanoproszek).
6. Po raz pierwszy zaobserwowano tworzenie się, oraz potwierdzono z pomocą różnych metod badawczych, metastabilnego glinianu CeAlO_3 krystalizującego w strukturze heksagonalnej (w układzie CeO_2 – Al_2O_3 wygrzewanym w przepływie wodoru w temperaturze 850 °C), izomorficznego z heksagonalnymi odmianami polimorficznymi LnAlO_3 , które zostały wcześniej opisane dla glinianów ciężkich lantanowców oraz itru. Podczas wygrzewania powyżej temperatury 900 °C, heksagonalny CeAlO_3 przekształca się w pospolitą, tetragonalną odmianę polimorficzną. Ponadto, zauważono, że nanokrystaliczna faza CeAlO_3 o strukturze heksagonalnej, podczas utleniania w temperaturach 175-200 °C, przechodzi w inną heksagonalną strukturę opisywaną wzorem $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$ (zawierająca ~60 mol% jonów Ce^{4+}). Redukcja nowej fazy w 700 °C (w przepływie wodoru) powoduje odwrócenie procesu i przekształcenie się fazy $\text{Ce}_{0.4}^{\text{III}}\text{Ce}_{0.6}^{\text{IV}}\text{AlO}_{3.3}$, na powrót w heksagonalny CeAlO_3 . Właściwości red-ox, opisane dla heksagonalnego CeAlO_3 można porównać do tych eksponowanych przez CeO_2 , co może być bardzo interesujące dla wysoko temperaturowych procesów katalitycznych (które zachodzą w temperaturach gdzie zachodzi reakcja pomiędzy CeO_2 a Al_2O_3), katalizowanych przez tlenek ceru.

7. Reakcja ciała stałe – ciało stałe zachodząca w układzie mieszany tlenek Ce-Yb - Al_2O_3 , którą prowadzi się w warunkach redukujących, prowadzi do powstania, nieopisanych wcześniej w literaturze, mieszanych glinianów Ce-Yb ($\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{AlO}_3$ oraz $(\text{Yb}_{1-b}\text{Ce}_b)_4\text{Al}_2\text{O}_9$) o strukturach odpowiadających ich „czystych” (niemieszanych) odpowiednikom – tetragonalny (jak CeAlO_3) oraz jednoskośny (jak $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$). Ponadto zauważono, że przebieg reakcji w układach mieszany tlenek Ce-Yb – tlenek glinu wyraźnie różni się w zależności od stężenia jonów Yb^{3+} w strukturze wyjściowego, mieszanego tlenku, z czym bezpośrednio wiąże się mikrostruktura tlenków lantanowców (F lub F# dla tlenków bogatych w cer oraz C lub C# dla tlenków bogatych w iterb).

Plany badawcze

Habilitantka w swojej przyszłej pracy badawczej pragnie skoncentrować się na syntezie mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-y}$ o zadanej morfologii (kształt: sześcienny, prętowaty, oktaedryczny) oraz badaniu wpływu stopnia zdefektowania powierzchni kryształitów mieszanych tlenków na kształt i rozmiar osadzonych na nich nanocząstek metalu szlachetnego oraz ich orientacji względem nośnika. Głównym celem nowego tematu, zaproponowanego przez Habilitantkę, będzie dostarczenie podstawowych informacji na temat interakcji w układach zawierających nanokrystaliczne cząstki metalu szlachetnego rozproszone na powierzchni nośnika o zadanej morfologii. Badania będą prowadzone w funkcji stopnia zdefektowania nośnika i eksponowanych ścian przez kryształy $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-y}$.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć

5.1. Inne osiągnięcia (wybrane)

Oprócz materiału opisanego powyżej, na dorobek habilitantki składają się także prace z szerokiego wachlarza zainteresowań naukowych habilitantki. Habilitantka przedstawia poniżej prace z dwóch kierunków swoich zainteresowań, które zatytułowano:

- Magnetyczne nanocząstki mieszanych tlenków metali do zastosowań biomedycznych.
- Nanorozmiarowe złoto na nośnikach tlenkowych do zastosowań katalitycznych.

Magnetyczne nanocząstki mieszanych tlenków metali do zastosowań biomedycznych.

P1

Tytuł: "New approach in the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ perovskite nanoparticles - structural and magnetic characterization"

Autorzy: R.J. Wigiłusz, K. Kordek, **M. Małecka**, A. Ciupa, M. Ptak, R. Pazik, P. Pohl, D. Kaczorowski

Czasopismo: Dalton Transactions 44 (2015) 20067-20074.

Małgorzata

DOI: 10.1039/c5dt03378k

Cytowania: 2 (from WoS)

IF: 4.197

ISSN: 1477-9226

W tej pracy pokazano wyniki badań nad syntezą, strukturą i właściwościami magnetycznymi nanocząstek ($d_{\text{sr}} = 25$ nm) $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. Serię nanokrystalicznych ortoferrytów otrzymano metodą samospaleniową. Różnorodne badania t.j. XRD, udokładnienie metodą Rietvela, FTIR oraz spektroskopia Ramana potwierdziły, że otrzymane materiały krystalizowały w strukturze ortorombowej (grupa przestrzenna Pnma). Parametry sieci obniżały się w sposób jednostajny ze wzrostem ilości jonów Gd^{3+} w sieci perowskitu. Średni rozmiar cząstek perowskitu, liczony metodą Rietvela, zawierał się w zakresie 30 to 80 nm. Wynik ten potwierdziły analizy obrazów wysokorozdzielczych (HRTEM). Pomiar namagnesowania przeprowadzone w 1.72 K pokazały, że rodzina związków $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ wykazują ukośne antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych na trójwartościowych jonach żelaza, co zgadza się z danymi publikowanymi dla podobnych układów.

P2

Tytuł: „Synthesis, Structural Features, Cytotoxicity, and Magnetic Properties of Colloidal Ferrite Spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (0.1-0.9) Nanoparticles”

Autorzy: R. Pązik, A. Zięcina, E. Zachanowicz, **M. Małecka**, B. Poźniak, J. Miller, Z. Śniadecki, N. Pierunek, B. Idzikowski, L. Mrówczyńska, A. Ekner-Grzyb, R.J. Wiglusz.

Czasopismo: Europ. J. Inorg. Chem. 28 (2015) 4750-4760.

DOI: 10.1002/ejic.201500668

Cytowania: 0 (from WoS)

IF: 2.942

ISSN: 1434-1948

Zbadano właściwości cytotoksyczne oraz przeprowadzono szczegółową charakterystykę fizykochemiczną koloidalnych spineli $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nanocząstki spinelu ferrytowego zostały otrzymane metodą Bradleya stymulowaną mikrofalowo w warunkach niehydrolitycznych. Zauważono, że zależność wielkości parametrów sieci od ilości domieszkujących jonów niklu nie jest, jak przypuszczano, zależnością liniową, co wskazuje na nieporządek kationowy w sieci krystalicznej spineli. Na podstawie analizy obrazów HRTEM wykazano również, że cząstki $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ zawieszone w koloidzie są bardzo mało zagregowane i wykazują raczej regularny kształt. Średni rozmiar kryształitów i rozmiar hydrodynamiczny wynosiły odpowiednio 10 nm i 60 nm a wzrost cząstek był niezależny od ilości domieszki (jony niklu) w strukturze. Jednakowoż, podczas przenoszenia cząstek do środowiska wodnego zaobserwowano niewielką acz postępującą agregację nanocząstek spinelu. Koloidy $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ wykazują właściwości superparamagnetyczne, a podstawienie jonów kobaltu jonami niklu nie ma znaczącego wpływu na właściwości magnetyczne. Wykazano, że badane nanocząstki mają wysokie powinowactwo do błon komórkowych. Nie zaobserwowano efektu cytotoksycznego dla $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (na RBCs) dla stężeń aż do 0.1 mg/mL, ani hemolizy nawet dla najwyższych badanych stężeń nanocząstek w zawieszynie. Takie właściwości czynią koloidalne spinele $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obiecującym materiałem do zastosowań biomedycznych.

P3

Tytuł: “Facile non-hydrolytic synthesis of highly water dispersible, surfactant free nanoparticles of synthetic MFe_2O_4 (M – Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ferrite spinel by a modified Bradley reaction”

Małgorzata

Autorzy: R. Pązik, E. Piasecka, **M. Malecka**, V.G. Kessler, R.J. Wiglusz

Czasopismo: Advances 3 [30] (2013) 12230-12245.

DOI: 10.1039/c3ra40763b

Cytowania: 17 (from WoS)

IF: 3.840

ISSN: 2046-2069

W niniejszej pracy przeprowadzono szczegółową charakterystykę fizykochemiczną układów MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$). Seria nanokrystalicznych cząstek spinelu ferrytowego MFe_2O_4 została wytworzona stymulowaną mikrofalowo, modyfikowaną metodą Bradleya. Wszystkie przebadane zawiesiny nanocząstek, których średni rozmiar wahał się w granicach 10-23 nm, cechowały się dobrą stabilnością koloidalną. Rozmiar hydrodynamiczny badanych cząstek (55-90 nm) okazał się być bardzo dobrze rokujący dla zastosowań biologicznych układów MFe_2O_4 . Badania magnetyczne wykazały, że rodzina materiałów MFe_2O_4 wykazuje właściwości superparamagnetyczne, co zgadza się z dostępnymi obecnie danymi literaturowymi.

Nanorozmiarowe złoto na nośnikach tlenkowych do zastosowań katalitycznych.

P4

Tytuł: „Au/MCr₂O₄ (M = Co, Mn, Fe) catalysts in the oxidations of Co, C₂, and C₃ hydrocarbons”

Autorzy: B. Grzybowska-Świerkosz, M. Ruszel, R. Grabowski, L. Kępiński, **M.A. Malecka**, J. Sobczak,

Czasopismo: Reac. Kinet. Mech. Cat. 105 (2012) 69-78.

DOI: 10.1007/s11144-011-0377-1

Cytowania: 2 (from WoS)

IF: 1.170

ISSN: 1878-5190

Zbadano aktywność katalityczną układów Au/MCr₂O₄ (M = Co, Mn, Fe) w reakcji utleniania prostych węglowodorów (etan, propan, propen) w 300 °C oraz CO w 35 °C. Aktywność układów Au/MCr₂O₄ w reakcji utlenienia CO i etanu w zależności od rodzaju kationu układała się następująco: Au/CoCr₂O₄ > Au/MnCr₂O₄ >> Au/FeCr₂O₄. Tą samą relację obserwowano w badaniu TPR dla redukowalności poszczególnych próbek, gdzie obserwowano obniżenie aktywności katalitycznej wraz ze spadkiem redukowalności układów Au/MCr₂O₄. Aktywność katalityczna układów Au/MCr₂O₄ jest też silnie związana ze średnim rozmiarem nanocząstek złota osadzonych na powierzchni nośnika. Badania TEM pokazały, że średni rozmiar nanocząstek złota różnił się w zależności od użytego nośnika (Au/CoCr₂O₄ < Au/MnCr₂O₄ < Au/FeCr₂O₄). Natomiast w reakcji utlenienia węglowodorów C₃ (propan, propen) aktywność badanych materiałów układała się następująco: Au/FeCr₂O₄ > Au/CoCr₂O₄ >> Au/MnCr₂O₄, przy czym dla reakcji utlenienia propanu różnice te były minimalne. Otrzymane wyniki sugerują, że istnieją wyraźne różnice w mechanizmie utleniania CO i etanu w porównaniu do mechanizmu utleniania węglowodorów C₃.

P5

Tytuł: “Au/FeOx catalysts of different degree of iron oxide reduction”

Autorzy: J. Mizera, N. Spiridis, R. Socha, R. Grabowska, K. Samson, J. Korecki, B.

Grzybowska, J. Gurgul, L. Kępiński, **M. A. Malecka**,

Czasopismo: Catal. Tod. 187 (2012) 20-29.

DOI: 10.1016/j.cattod.2012.01.031

Notatki

Cytowania: 8 (from WoS)

IF: 3.893

ISSN: 0920-5861

Zbadano wpływ stopnia zredukowania jonów żelaza w tlenku żelaza na aktywność katalityczną układu Au/FeO_x w procesie utleniania CO. Średnia wielkość nanocząstek złota osadzonego na tlenku żelaza wahała się w granicach 4-4.5 nm, niezależnie do stopnia zredukowania jonów Fe w sieci krystalicznej nośnika. W niższych temperaturach zaobserwowano preferencyjne ułożenie nanokrystalicznego złota na Fe_3O_4 ($Au(111) \parallel Fe_3O_4(111)$). Wyrzewanie próbek w powietrzu powodowało niewielki wzrost krystalitów złota ($d_{hkl} = 5$ nm), natomiast obróbka cieplna prowadzona w argonie spowodowała wzrost frakcji krystalitów złota w próbce o rozmiarach poniżej 4 nm. Zaobserwowano, że materiały zawierające Fe_3O_4 są mniej aktywne w reakcji utleniania CO niż te zawierające Fe_2O_3 . Aktywność katalityczna układu Au/FeO_x w reakcji utleniania CO wzrastała gdy katalizator został uprzednio poddany obróbce cieplnej w atmosferze redukującej. Może być to związane z zawartością grup $-OH$ na powierzchni nośnika i tworzenie się form $FeO(OH)$.

P6

Tytuł: „Nano-Au/MgF₂ and Au/MgO catalysts in oxidation of CO”

Autorzy: M. Ruszel, B. Grzybowska, **M.A. Malecka**, L. Kępiński, J. Sobczak, M.

Wojciechowska,

Czasopismo: Polish J. Chem. 83 (2009) 1185-1193.

DOI: -

Cytowania: 3 (from WoS)

IF: 0.393

ISSN: 0137-5083

Zbadano aktywność katalityczną układów Au/MgF_2 i Au/MgO w reakcji utlenienia CO. Katalizator Au/MgF_2 okazał się bardziej aktywny w procesie utleniania CO niż Au/MgO . Różnica w aktywności katalitycznej obu materiałów jest prawdopodobnie związana z mniejszym średnim rozmiarem cząstek złota osadzonych na Au/MgF_2 niż na Au/MgO oraz obecnością anionowych miejsc aktywnych na zlocie ($Au^{\delta-}$). Jednak, w odróżnieniu do Au/MgO , aktywność Au/MgF_2 szybko spada po obróbce termicznej w atmosferze redukującej.

P7

Tytuł: „Gold catalysts supported on cerium-gallium mixed oxide for the carbon monoxide oxidation and water gas shift reaction”

Autorzy: J. Vecchietti, S. Collins, J. J. Delgado, **M. Malecka**, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A. Bonivardi,

Czasopismo: Topics Catal., 54 (2011) 201-209.

DOI: 10.1007/s11244-011-9653-6

Cytowania: 17 (from WoS)

IF: 2.365

ISSN: 1022-5528

Zbadano aktywność katalityczną układów Au/CeO_2 , $Au/CeGaO_x$ oraz Au/Ga_2O_3 w reakcji utleniania CO i WGS. Nanostrukturalna analiza nośnika ($CeGaO_x$, gdzie $Ce/Ga = 80/20$) pokazała, że jony galu są równomiernie rozmieszczone w sieci krystalicznej mieszanego tlenku. Zauważono, że redukowalność mieszanego tlenku Ce-Ga jest większa niż w przypadku czystego CeO_2 . Aktywne katalitycznie nanocząsteczki złota o średnim rozmiarze 1.5 nm i

Malecka

wąskim rozkładzie wielkości zostały dobrze rozdyspergowane na nośniku. Katalizatory wykazywały wysoką aktywność w reakcji utlenienia CO, jednak traciły ją w trakcie biegu reakcji. Stabilność pracy katalizatorów podczas pracy w obu reakcjach układała się następująco: $Au/CeO_2 > Au/CeGaO_x \gg Au/Ga_2O_3$. Nie znaleziono przyczyny, dla której układ $Au/CeGaO_x$ (pomimo większej redukowalności) wykazuje mniejszą aktywność katalityczną w reakcjach utlenienia CO i WGS w porównaniu do Au/CeO_2 .

P8

Tytuł: "Microstructural characterization of nanocrystalline gold particles supported on $CoCr_2O_4$ "

Autorzy: M.A. Małecka, L. Kępiński,

Czasopismo: J. Microscopy 237 (2010) 282-287.

DOI: 10.1111/j.1365-2818.2009.03243.x

Cytowania: 2 (from WoS)

IF: 2.331

ISSN: 0022-2720

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań nad mikrostrukturą katalizatora $Au/CoCr_2O_4$. Badany układ poddano obróbce cieplnej w różnych warunkach (redukcja w wodorze, reakcja utleniania propanu oraz reakcja utleniania CO). Badania morfologii nośnika wykazały, że krystality przyjmują głównie oktaedryczny kształt (bądź kształt ściętego oktaedru) eksponując ściany (111). Nanokrystality złota o średniej wielkości ok. 8 nm zostały dobrze rozdyspergowane na powierzchni nośnika. Nie obserwowano tworzenia się aglomeratów nanokrystalitów złota na powierzchni nośnika, tylko pojedyncze odseparowane cząstki osadzone na powierzchni spinelu widoczne były na wysokorozdzielczych zdjęciach HRTEM. Nanokrystality złota wzrastały na powierzchni $CoCr_2O_4$ w postaci cienkich, dyskowatych krystalitów w preferencyjnej orientacji $((111)Au \parallel (111)CoCr_2O_4)$ w stosunku do nośnika. Podczas poddawania $Au/CoCr_2O_4$ obróbce termicznej w różnych warunkach nie zanotowano znaczących zmian w morfologii całego układu. Zauważono jednak, że zmienia się kształt nanocząstek złota osadzonych na powierzchni nośnika w zależności od atmosfery (reakcja utleniania CO i propanu).

5.2. Statystyka publikacji naukowych

Naukowy dorobek Habilitantki obejmuje 33 oryginalnych artykułów w tym:

- 25 prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora
 - 21 prac regularnych
 - 4 prace pokonferencyjne
- 8 prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora
 - 7 prac regularnych
 - 1 praca pokonferencyjna

Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji Habilitantki – 99.184

Liczba cytowani bez autocytowań - 190

Współczynnik Hirscha Habilitantki - 9

Załącznik 2 - Autoreferat w języku polskim.

Lista wszystkich publikacji i cytowani (bez autocytowań) znajduje się w załączniku 3.

5.3. Prezentacje konferencyjne

Habilitationka uczestniczyła w 20 konferencjach krajowych i międzynarodowych. Habilitationka prezentowała osobiście - 15 plakatów, wygłosiła 4 komunikaty ustne oraz 1 wykład.

- XIIth International Conference on Electron Microscopy of Solids

05-09.06.2005 Kazimierz Dolny, Polska

Uczestniczyłam w konferencji bez własnej prezentacji.

- 47 konwersatorium krystalograficzne

30.06-01.07.2005 Wrocław, Polska

Plakat – „Powstawanie nanokrystalitów La_2O_3 o strukturze regularnej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.”

- 1st International Laser Ceramics Symposium, E-MRS

05-06.09.2005 Warszawa, Polska

Plakat – „Synthesis and interaction of lanthanide oxide nanoparticles of with amorphous SiO_2 .”

- XXXVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne

15-18.03.2006 Kraków, Polska

Plakat – „Synteza nanokrystalicznych, mieszanych tlenków CeLnOx (Pr, Tb, Lu) metoda strącania w mikroemulsji”

- 6th International Conference on f-elements

04-09.09.2006 Wrocław, Polska

Plakat – „Synthesis, structure and morphology of CeO_2 and CeLnOx mixed oxides (Ln = Pr, Tb, Lu) prepared by microemulsion method.”

- TEM UCA Summer Workshop on Nanoparticle Research

18-29.09.2006 Cadiz, Hiszpania

Komunikat – „Solid state reactions in highly dispersed PrOx-SiO_2 system”

- XXXIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne

14-16.03.2007 Kraków, Polska

Plakat – „Nanokrystaliczne mieszane tlenki lantanowców jako katalizatory dopalania sadzy.”

- 49 Konwersatorium Krystalograficzne

28-29.06.2007 Wrocław, Polska

Plakat – „Charakterystyka fazowa nanorozmiarowych mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$.”

- XXXX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne – Catalysis for Society

11-15.05.2008 Kraków, Polska

Plakat – „Influence of heating atmosphere on structure stability and crystal growth of nanocrystalline $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}$ ($0 < x < 1$)”

- XIIIth International Conference on Electron Microscopy

08-11.05.2008 Zakopane, Polska

Plakat – „Structure transformations of nano-sized $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$ ($0 < x < 1$) oxides at high temperatures”

Komunikat – „Microstructural characterization of nanocrystalline gold supported on $CoCr_2O_4$ ”

- 14th International Congress of Catalysis

13-18.07.2008 Seul, Korea Południowa

Plakat – „Influence of heating atmosphere on crystal growth, structure stability and reducibility of nanocrystalline $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$ ($0 < x < 1$)”

- 11th European Powder Diffraction Conference

19-22.09.2008 Warszawa, Polska

Komunikat – “Microstructural characterization of lanthanide-doped ceria studied by XRD and TEM”

- 1st International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis - EmCat2010

17-20.01.2010 Berlin, Niemcy

Plakat – “Microstructure of nanosized $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2}$ ”

- 54 Konwersatorium Krystalograficzne

5–7.07.2012 Wrocław, Polska

Plakat – “Synteza mieszanych krzemianów lantanowców”

Załącznik 2 - Autoreferat w języku polskim.

- XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne

13-15.03.2013 Kraków, Polska

Komunikat – „Stabilność nanocząstek mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ na nośniku SiO_2 ”

- 3rd International Conference on Rare Earth Materials – REMAT2013

26-28.04.2013 Wrocław, Polska.

Plakat – „Support formulation – important variable in dispersed oxide – support reactions”

- XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne

19-21.03.2014 Kraków, Polska

Plakat – „Tekstura nośnika katalitycznego $\gamma-Al_2O_3$ – ważny element w określaniu stabilności termicznej katalizatorów $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}-Al_2O_3$ ”

- 18th International Microscopy Congress.

7-12.09.2014 Praga, Czechy.

Plakat – „New, hexagonal polymorph of $CeAlO_3$ identified in $CeO_2-Al_2O_3$ heated in hydrogen.”

- 4th International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis - EmCat2016

27-29.01.2016 Berlin, Niemcy

Plakat – “Solid state reactions in highly dispersed $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}-Al_2O_3$ system.”

- Warsztaty Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego „Krystalografia elektronowa w praktyce” odbywających się w ramach 58 Konwersatorium Krystalograficznego

22-24.06.2016 Wrocław, Polska

Wykład - „Wykorzystanie mikroskopii wysokorozdzielczej i dyfrakcji elektronów do wyznaczania struktury złożonych tlenków. Symulacje obrazów wysokorozdzielczych i obrazów dyfrakcyjnych”

5.4. Projekty badawcze

Hablitantka uczestniczyła jako wykonawca w realizacji kilku krajowych i międzynarodowych projektów badawczych.

- N N205 0326 33 „Struktura i reaktywność silnie zdyspergowanych tlenków lantanowców i ich połączeń.” – wykonawca
- POING.01.01.02-02-006/09 “Nowe wydajne luminofory do oświetleń i koncentratorów słonecznych.” – wykonawca

- 2011/01/B/ST5/06386 "Stabilność strukturalna i chemiczna nanocząstek mieszanych tlenków $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ (Ln - lantanowiec) na podłożach tlenkowych" – wykonawca
- POIG.01.01.02-02-002/08-00 Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach (NanoMat). "Materiały i technologie dla zaawansowanych systemów magazynowania i konwersji energii." – wykonawca
- 2011/01/D/ST5/05827 "Inteligentne nanocząstki do zastosowań w bioobrazowaniu transporcie leków" – wykonawca
- POIG.02.03.00-02-027/13 „Specjalizowana Polska Infrastruktura Naukowa na rzecz Laboratoriów Badawczych (SPIN-LAB)” – wykonawca
- 2016/21/D/ST5/01640 „Badanie wpływu stopnia zdefektowania powierzchni mieszanego tlenku $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ na kształt i rozmiar osadzonych na nim nanocząstek metalu szlachetnego oraz ich orientacje względem nośnika.” – kierownik (projekt zakwalifikowany do finansowania dnia 15.11.2016)

5.5. Współpraca naukowa oraz zagraniczne staże i wyjazdy badawcze

Habilitantka aktywnie współpracuje z różnymi ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą. Habilitantka w okresie po doktoracie uczestniczyła w zagranicznym stażu naukowym na Uniwersytecie w Kadyksie.

Szczegółowe informacje o współpracy naukowej krajowej i zagranicznej oraz odbytych stażach naukowych znajdują się w *załączniku 4*.

5.6. Działalność recenzencka

Habilitantka recenzowała artykuły naukowe w następujących czasopismach:

- Catalysis Today
- Colloids and Surfaces A
- Journal of Alloys and Compounds
- Journal of Inorganic Materials
- Journal of the Mexican Chemical Society
- Physical Chemistry Chemical Physics
- Journal of Industrial and Engineering Chemistry

5.7. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

Habilitantka, z uwagi na badawczy charakter INTiBS PAN, ma niewielkie doświadczenie dydaktyczne, ale aktywnie i z pełnym zaangażowaniem uczestniczy w dostępnych jej działalnościach dydaktycznych. Habilitantka bierze aktywny udział we wszystkich aktywnościach popularyzatorskich naukę jakie mają miejsce w INTiBS PAN.

Szczegółowe informacje o działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej znajdują się w *załączniku 4*.

MaTedu

6. Literatura

- [1] S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cuaqui, M.P. Cochado, C. Larese, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Catal. Today* 53 (1999) 607-612.
- [2] K.C. Winiewicz, J.S. Cooper, *J. Power Sources* 140 (2005) 280-296.
- [3] T. Mori, R. Buchanan, D.R. Ou, F. Ye, T. Kobayashi, J. Kim, J. Zou, J. Drennan, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 841-849.
- [4] Z.L. Wang, X. Feng, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13563-13566.
- [5] S. Rossignol, F. Gerard, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 3017-3020.
- [6] S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A. Perez-Omil, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 449-454.
- [7] G. Vlaisić, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kaspar, M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386-392.
- [8] G. Adachi, N. Inanaka, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1479-1514.
- [9] C. Lopez-Carter, J.A. Perez-Omil, J.M. Pintado, J.J. Calvino, Z.C. Kang, L. Eyring, *Ultramicroscopy* 80 (1999) 19-39.
- [10] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta, *Catal. Today* 117 (2006) 62-68.
- [11] M.A. Malecka, U. Burkhardt, D. Kaczorowski, M.P. Schmidt, D. Goran, L. Kepiński, *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) 2113-2124.
- [12] D. Ou, T. Mori, F. Ye, T. Kobayashi, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 171911.
- [13] D. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 024108.
- [14] F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, A.N. Cormack, R.J. Lewis, J. Drennan, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1962-1967.
- [15] F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, J. Zou, J. Drennan, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1414-1420.
- [16] T. Yamamoto, T. Matsuyama, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2841-2849.
- [17] F.-Y. Wang, S. Chen, S. Cheng, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 743-746.
- [18] A. Martinez-Arias, A.B. Hungria, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, G.C. Mather, G. Munuera, *J. Power Sources* 151 (2005) 43-51.
- [19] S. Boudlosa-Eiras, E. Vanhaecke, T. Zhao, D. Chen, A. Holmen, *Catal. Today* 166 (2011) 10-17.
- [20] J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.A. Botas, S. Bernal, J.M. Gatica, J.A. Perez-Omil, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126 (1999) 187-189.
- [21] D.J. Lichtenwalner, J.S. Jur, A.I. Kingon, M.P. Agustin, Y. Yang, S. Stemmer, L.V. Goncharova, T. Gustafsson, E. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024314.
- [22] C. Dubourdieu, E. Cartier, J. Bruley, M. Hopstaken, M.M. Frank, V. Narayanan, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 252901.
- [23] E. Bescher, S.R. Robson, J.D. Mackenzie, B. Patt, J. Iwanczyk, E.J. Hoffman, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 325-328.
- [24] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1801-1805.
- [25] S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1413-1418.
- [26] K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1705-1715.
- [27] L. Guo, M. Han, H. Li, K. Li, Q. Fu, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 32 (2011) 85-90.
- [28] R.C. Ewing, W.J. Weber, in: L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.), *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*, 6, Springer, New York, 2010, p. 3813.
- [29] J. Felsche, *Struct. Bond.* 13 (1973) 99-197.
- [30] J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1855-1861.
- [31] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, *Solid State Ionics* 174 (2004) 73-80.
- [32] J. Felsche, *J. Less-Comm. Met.* 2 (1970) 1-14.
- [33] H. Muller-Bunz, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 2549-2556.
- [34] H. Muller-Bunz, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 564-569.
- [35] M. Wickleder, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2011-2087.
- [36] L. Kepiński, M. Wolczyr, M. Marchewka, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 110-118.
- [37] L. Kepiński, M. Wolczyr, M. Drozd, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 353-360.
- [38] M.A. Malecka, L. Kepiński, *J. Alloys Compd.* 430 (2007) 282-291.
- [39] M.E. Fleet, X. Liao, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3275-3283.
- [40] C. Chateau Bocquillon, C. Lories, J. Lories, *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 135-141.
- [41] U. Kolitsch, H.J. Seifert, F. Aldinger, *J. Solid State Chem.* 120 (1995) 38-42.
- [42] A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B* 28 (2000) L77-L81.
- [43] A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Kraff, C. Louis, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10823-10835.
- [44] M. Comotti, W.-C. Li, B. Splithoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917-924.
- [45] P.O. Thevenin, A. Alcalde, L.J. Pettersson, S.G. Järås, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 78-86.
- [46] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 380-391.
- [47] P. Wu, A.D. Pelton, *J. Alloy. Compd.* 179 (1992) 259-287.
- [48] M. López-Haro, K. Aboussaid, J.C. Gonzalez, J.C. Hernandez, J.M. Pintado, G. Blanco, J.J. Calvino, P.A. Midgley, P. Bayle-Guillemaud, S. Trasobares, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1035-1045.
- [49] L. Vasylochko, A. Senyshyn, D. Trots, R. Niewa, W. Schnelle, M. Knapp, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1277-1290.
- [50] W. T. Fu, D. J. W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2732-2738.
- [51] N. Maier, G. Rixecker, K.G. Nickel, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1630-1635.
- [52] A.J. Fernandez-Carrión, A. Escudero, M.R. Suchomel, A.I. Becerro, *J. Eur. Ceramic Soc.* 32 (2012) 2477-2486.
- [53] A.J. Fernandez-Carrión, M.D. Alba, A. Escudero, A.I. Becerro, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1882-1889.
- [54] S. Bernal, G. Blanco, G.A. Cifredo, J.J. Delgado, D. Finol, J.M. Gatica, J.M. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal, *Chem. Mater.* 14 (2002) 844-850.
- [55] B.M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, S.-E. Park, M. Muhler, W. Gronert, *J. Phys. Chem. C* 113 (6) (2009) 2452-2462.
- [56] K. Aboussaid, S. Bernal, G. Blanco, G.A. Cifredo, A. Galtayries, J.M. Pintado, M.S. el Begriani, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 250-253.
- [57] L. Kepiński, P. Kraszkiewicz, M. Parlinska, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 1094-1104.
- [58] L. Krawczyk, P. Kraszkiewicz, L. Kepiński, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 196-205.
- [59] K. Aboussaid, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, M. Lopez-Haro, J. M. Pintado, M. Soussi el Begriani, O. Stephan, S. Trasobares, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 242-245.
- [60] M. Zinkevich, *Progr. Mater. Sci.* 52 (2007) 597-647.
- [61] R. Wallenberg, R. Withers, D. Bevan, J. Thompson, P. Barlow, B. Hyde, *J. Less-Comm. Met.* 156 (1989) 1-16.
- [62] Z.-P. Li, T. Mori, F. Ye, D. Ou, J. Zou, J. Drennan, *J. Phys. Chem.* 134 (2011) 224708.
- [63] Z.-P. Li, T. Mori, F. Ye, D. Ou, G.J. Auchterlonie, J. Zou, J. Drennan, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5435-5443.
- [64] V. Grover, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1082-1084.
- [65] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237-248.
- [66] H. Borchert, Y. Frolova, V. Kaichev, I. Prosvirin, G. Alikina, A. Lukatshevich, V. Zaikovskii, E. Moroz, S. Trukhan, V. Ivanov, E. Paukshtis, V. Bukhtiyarov, V. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5728-5738.
- [67] M. Luo, Z. Yan, L. Jin, M. He, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13068-13071.
- [68] X. Wang, J. Hanson, G. Liu, J. Rodriguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez-Garcia, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5434-5444.
- [69] V. Belliere, G. Joost, O. Stephan, F. de Groot, B. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9984-9990.

- [70] S. Gilliss, J. Bentley, C. Carter, Appl. Surf. Sci. 241 (2005) 61-67.
- [71] G.A.H. Mekhemer, H.M. Ismail, Colloids Surf. A 235 (2004) 129-136.
- [72] L. Kępiński, W. Miśta, J. Okal, M. Drozd, M. Mączka, Solid State Sci. 7 (2005) 1300-1311.
- [73] L. Kępiński, M. Wolczyr, J. Solid State Chem. 131 (1997) 121-130.
- [74] L. Kępiński, M. Wolczyr, Mater. Chem. Phys. 81 (2003) 396-400.
- [75] H. Vidal, S. Bernal, R.T. Baker, D. Finol, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, J.M. Rodriguez-Inguierdo, J. Catal. 183 (1999) 53-62.
- [76] L. Kępiński, D. Hreniak, W. Stręk, J. Alloys Compd. 341 (2002) 203-207.
- [77] L. Kępiński, M. Mączka, M. Drozd, J. Alloys Compd. 443 (2007) 132-142.
- [78] I. Nekrasov, G.A. Kashirtseva, Dokl. Earth Sci. Sect. 231 (1976) 698-701.
- [79] N.G. Batalieva, Y.A. Pyatenko, Sov. Phys. Crystallogr. (English Transl.) 16 (1972) 786-789.
- [80] V. Baumer, I. Gerasymov, O. Sidletskiy, O. Voloshina, S. Neicheva, J. Alloys Compd. 509 (2011) 8478-8482.
- [81] I. Gerasymov, O. Sidletskiy, S. Neicheva, B. Grinyov, V. Baumer, E. Galenin, K. Katranov, S. Tkachenko, O. Voloshina, A. Zhukov, J. Crystal Growth 318 (2011) 805-808.
- [82] L. Katta, T.V. Kumar, D.N. Durgasri, B.M. Reddy, Catal. Tod. 198 (2012) 133-139.
- [83] http://www.sasoltechdata.com/bds/PURALOX_CATALOX.pdf
- [84] <http://www.vividindia.org/alon-c.pdf>
- [85] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, Comp. Coupling Phase Diagr. Thermochem. 34 (2010) 206-214.
- [86] M. Inoue, T. Nishikawa, T. Inui, J. Mater. Sci. 33 (1998) 5835-5841.
- [87] H.M. Wang, M.C. Simmonds, J.M. Rodenburg, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 802-807.
- [88] P.A. Deshpande, S.T. Aruna, G. Madras, Clean - Soil, Air, Water 39 (3) (2011) 259-264.
- [89] K. Liddell, private communication, 1996
- [90] F. Bertaut, J. Mareschal, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 257 (1963) 867-870
- [91] G. Szabo, R. A. Paris, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 267 (1968) 1816.
- [92] Y. Ji, J. Cao, Z. Zhu, J. Li, Y. Wang, C. Tu, J. Lumin. 132 (2012) 702-706
- [93] Y. Ji, J. Cao, Z. Zhu, J. Li, Y. Wang, C. Tu, Mater. Express 1(3) (2011) 231-236.
- [94] G. Blanco, J. M. Pintado, K. Aboussaid, G. A. Cifredo, M. Soussi el Begrani, S. Bernal, Catal. Today 180 (2012) 184-189.

Prezentowane w tej pracy tabele i rysunki zostały zaczerpnięte, w części bądź w całości, z następujących publikacji:

- Rys.1. - [H1] M. A. Małecka, J. J. Delgado, L. Kępiński, J. J. Calvino, S. Bernal, G. Blanco, X. Chen, Catal. Tod. 187 (2012) 56-64.
- Rys.2. - [H1] M. A. Małecka, J. J. Delgado, L. Kępiński, J. J. Calvino, S. Bernal, G. Blanco, X. Chen, Catal. Tod. 187 (2012) 56-64.
- Rys.3. - [H2] : M.A. Małecka, L. Kępiński, Catal. Tod., 180 (2012) 117-123.
- Rys.4. - [H3] M. A. Małecka, L. Kępiński, J. Solid State Chem. 192 (2012) 221-228.
- Rys.5. - [H3] M. A. Małecka, L. Kępiński, J. Solid State Chem. 192 (2012) 221-228.
- Rys.6. - [H4] M. A. Małecka, L. Kępiński, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2571-2577.
- Rys.7. - [H4] M. A. Małecka, L. Kępiński, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2571-2577.
- Rys.8. - [H4] M. A. Małecka, L. Kępiński, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2571-2577.
- Rys.9. - [H5] M. A. Małecka, L. Kępiński, Cat. Commun. 46 (2014) 103-108.
- Rys.10. - [H6] M. A. Małecka, L. Kępiński, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 2273-2278.
- Rys.11. - [H7] M. A. Małecka, L. Kępiński, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 8282-8288.
- Rys.12. - [H7] M. A. Małecka, L. Kępiński, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 8282-8288.
- Rys.13. - [H8] M. A. Małecka Ceramics International 42 (2016) 14826-14833.
- Rys.14. - [H8] M. A. Małecka Ceramics International 42 (2016) 14826-14833.
- Tab.1. - [H1] M. A. Małecka, J. J. Delgado, L. Kępiński, J. J. Calvino, S. Bernal, G. Blanco, X. Chen, Catal. Tod. 187 (2012) 56-64.
- Tab.2. - [H2] : M.A. Małecka, L. Kępiński, Catal. Tod., 180 (2012) 117-123. oraz [H3] M. A. Małecka, L. Kępiński, Journal: J. Solid State Chem. 192 (2012) 221-228.
- Tab.3. - [H7] M. A. Małecka, L. Kępiński, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 8282-8288.