

## E. OPIS PROJEKTU BADAWCZEGO, METODYKA BADAŃ ORAZ CHARAKTERYSTYKA OCZEKIWANYCH WYNIKÓW

(maks. do 10 stron standardowego maszynopisu)

1. Cel naukowy projektu ( jaki problem naukowy wnioskodawca podejmuje się rozwiązać, co jest jego istotą, dokładna charakterystyka efektu końcowego)

Celem projektu jest otrzymanie i określenie struktury wanadanów metali dwu i trójwartościowych  $M_2CrV_3O_{11}$  (M= Zn, Mg, Ni). Tlenki metali przejściowych i ich wieloskładnikowe układy są od wielu lat przedmiotem licznych badań przede wszystkim za względu na ich właściwości katalityczne, powodujące coraz szersze ich zastosowanie w przemyśle jako aktywne i selektywne katalizatory procesów utleniania lekkich węglowodorów. Badania, które będą zrealizowane w ramach projektu pozwolą lepiej zrozumieć mechanizm dość wysokiej selektywności i aktywności katalizatorów opartych na związkach  $M_2CrV_3O_{11}$ . Wyniki przeprowadzonych badań są i będą publikowane w postaci artykułów zamieszczonych w renomowanych czasopismach naukowych, a także w postaci publikacji książkowej w New Research in Solid State Chemistry, Nova Publishers.

2. Znaczenie projektu (co uzasadnia podjęcie tego problemu w kraju, jakie przesłanki skłaniają wnioskodawcę do podjęcia proponowanego tematu, dlaczego projekt zdaniem autora powinien być finansowany, znaczenie wyników projektu dla rozwoju danej dziedziny i dyscypliny naukowej oraz rozwoju cywilizacyjnego, czy w przypadku pozytywnych wyników będą one mogły znaleźć praktyczne zastosowanie)

Wanadany tlenków metali dwu i trójwartościowych zostały zsyntetyzowane po raz pierwszy w Politechnice Szczecińskiej w ramach prac rozpoznawczych do projektowanego tematu pracy doktorskiej; do tej pory nie jest znana dokładnie ich struktura. Jako katalizatory badane materiały wykazują wysoką selektywność i aktywność. Rozpoznanie struktury tych materiałów pozwoli na określenie przyczyn tych właściwości, co pozwoli w przyszłości syntezować jeszcze bardziej aktywne i selektywne związki.

Właściwości magnetyczne tych materiałów, które zostały wstępnie zbadane metodami EPR i SQUID sugerują obecność w nich par jonów  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  tworzących dimery i trimery. Część uzyskanych wyników została opublikowana w Journal Of Solid State Chemistry i została z zainteresowaniem przyjęta przez środowisko naukowe związane z tym czasopismem. Zaowocowało to propozycją napisania rozdziału w książce, której tematem są nowe metody badawcze w chemii ciała stałego.

Podjęcie tego problemu w kraju uzasadniają następujące argumenty:

- badania dotyczą materiałów wyprodukowanych w kraju po raz pierwszy w świecie,
- zastosowanie tych materiałów w przemyśle (katalizatory) nie podlega dyskusji,
- do analizy właściwości tych materiałów proponujemy czułe (EPR, SQUID, IR, Raman, X-ray) i efektywne metody badawcze,
- efektem pracy będzie określenie struktury tych materiałów dotąd nieokreślonej,
- efektem pracy będzie wykorzystanie istniejących i sformułowanie nowych modeli odzwierciedlających wyniki eksperymentalne pomiarów EPR i podatności magnetycznej, skutkujące w przyszłości możliwością wykorzystania ich do badań podobnych związków,
- efektem pracy już jest szerokie zainteresowanie społeczności naukowej uzyskanymi wynikami, a będzie jeszcze większe poprzez publikację uzyskanych rezultatów w

postaci rozdziału w książce opublikowanej w renomowanym wydawnictwie na Zachodzie Europy; wytworzonymi i będącymi przedmiotem badań związanych z omawianym projektem materiałami, zainteresowali się naukowcy amerykańscy z Wydziału Chemii Uniwersytetu Houston, którzy zgodzili się przeprowadzić wspólne eksperymenty w zakresie pomiaru widm Ramana, aktualnie uzgadniana jest treść wspólnej publikacji,

- efektem pracy będzie praca doktorska na wysokim poziomie naukowym wnosząca konkretny wkład w rozwój nauki na świecie.

3. Istniejący stan wiedzy w zakresie tematu badań (jaki oryginalny wkład wniesie rozwiązanie postawionego problemu do dorobku danej dyscypliny naukowej w kraju i na świecie, czy w kraju i na świecie jest to problem nowy czy kontynuowany i w jakim zakresie weryfikuje utarte poglądy i dotychczasowy stan wiedzy)

Materiały tlenkowe metali z grupy przejściowej stanowią duże zainteresowanie z powodu obecności w nich oddziaływań wymiennych między jonami metali. Kompleksy z jonami Cr i Ni należą do najciekawszych związków z punktu widzenia możliwości badania zależności między ich strukturalnymi i magnetycznymi właściwościami. Wanadany  $M_2CrV_3O_{11}$ , gdzie  $M = Zn, Mg, Ni$  otrzymuje się metodą reakcji chemicznej przebiegającej w ciele stałym zachodzącej pomiędzy mieszaninami tlenków wanadu, chromu, cynku i niklu. Tlenki  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ , jak również układy dwuskładnikowe:  $V_2O_5-Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5-NiO$ ,  $V_2O_5-ZnO$ ,  $Cr_2O_3-NiO$ ,  $Cr_2O_3-ZnO$  mają bogate piśmiennictwo [1-4]. Natomiast znacznie skromniejsza bibliografia dotyczy układów trójskładnikowych:  $Cr_2O_3-V_2O_5-MO$ , gdzie  $M = Zn, Ni, Mg$ , w których to powstają otrzymane przez nas związki [5-7]. Od pewnego czasu istnieje duże zainteresowanie materiałami wanadowymi, ze względu na ich właściwości katalityczne, a szczególnie dość wysoką ich selektywność, za którą uważa się, że odpowiedzialna jest obecność izolowanych tetraedrów  $VO_4$  i jednowymiarowych łańcuchów oktaedrów metali w strukturze [8-10].

Dzięki elektronowemu rezonansowi paramagnetycznemu (EPR) możemy wyciągnąć informacje o krótko zasięgowym uporządkowaniu w strukturze i zidentyfikować lokalną symetrię jonów metalu. Istnieje bogata literatura na temat widm EPR par jonów chromu w materiałach polikrystalicznych i szklach [11-21]. Istnienie par chromowych w strukturze i ich wpływ na widmo EPR, w zależności od stopnia koncentracji jonów  $Cr^{3+}$  zostało w tych pracach przebadane [11-13]. Nie ma natomiast wiele informacji na temat bardziej złożonych układów magnetycznych, w których istnieje kilka różnych jonów magnetycznych w strukturze, np. jonów Cr i Ni [17]. Dzięki pomiarom temperaturowym podatności magnetycznej i poprawnemu jej zamodelowaniu będziemy mogli opisać oddziaływania wymienne w takich układach jak dimery i trimery metali [22-25]. Dokładne poznanie zależności strukturalnych i magnetycznych pozwoli lepiej zrozumieć mechanizm aktywności i selektywności tej grupy wanadanów jako katalizatorów.

4. Metodyka badań (co stanowi podstawę naukowego warsztatu wnioskodawcy i jak zamierza rozwiązać postawiony problem, na czym będzie polegać analiza i opracowanie wyników badań, jakie urządzenia [aparatura] zostaną wykorzystane w badaniach, czy wnioskodawca ma do nich bezpośredni dostęp i umiejętność obsługi)

Polikrystaliczne próbki wanadanów zostaną otrzymane przy pomocy reakcji chemicznych przebiegających w ciele stałym, zachodzących pomiędzy mieszaninami wyjściowych tlenków:  $CrVO_4$ ,  $Ni_2V_2O_7$ ,  $Zn_2V_2O_7$ ,  $Ni(VO_3)_2$ ,  $Zn(VO_3)_2$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ . Rodzaje faz występujących w poszczególnych próbkach będą określone

metodą XRD, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu DRON-3, stosując promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  i filtr Fe. Na podstawie porównania widm rentgenowskich badanych próbek z charakterystykami rentgenowskimi mieszanin wyjściowych zawartych w kartach PDF zostanie stwierdzona ewentualna obecność faz mieszanin reakcyjnych.

Badania strukturalne obejmą pomiary dyfrakcji promieni X, pomiary widm EPR, pomiary widm Ramana oraz pomiary temperaturowej zależności podatności magnetycznej. Analiza wyników pomiarów dyfrakcji promieni X z wykorzystaniem metody Rietvela dla badanych związków oraz przeanalizowanie pomierzonych widm Ramana pozwoli na określenie ich dokładnej struktury.

Wstępne wyniki pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego i podatności magnetycznej pozwoliły zaobserwować silne antyferromagnetyczne oddziaływania wymienne między parami jonów  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  oraz tymi jonami w układach dimerowych i trimerowych. Przeprowadzone zostanie modelowanie tych oddziaływań z wykorzystaniem Hamiltonianu Heisenberga-Diraca-Van Flecka. Określone zostaną stałe oddziaływania wymiennego, zamodelowana zostanie temperaturowa zależność podatności magnetycznej.

5. Wymierny, udokumentowany efekt podjętego problemu (zakładany sposób przekazu i upowszechnienia wyników - publikacje naukowe oraz referaty na konferencjach w kraju i za granicą, monografie naukowe, rozprawy doktorskie i habilitacyjne, nowe metody i urządzenia badawcze)

Wymiernym i udokumentowanym efektem podjętego problemu będzie napisanie przez wykonawcę wniosku rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „*Otrzymywanie oraz właściwości strukturalne i magnetyczne związków  $M_2\text{CrV}_3\text{O}_{11-x}$  gdzie  $M = \text{Zn}, \text{Mg}$  oraz  $\text{Ni}$ ”*, (przewód doktorski został wszczęty 17 czerwca 2005 roku na Radzie Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, dokument potwierdzający wszczęcie otwarcia przewodu doktorskiego przesyłam w załączeniu) oraz przynajmniej cztery artykuły opublikowane w czasopismach międzynarodowych w dziedzinie fizyki, rozdział w książce poświęconej nowym metodom badawczym w chemii ciała stałego (wydawnictwo Nova Publishers) i trzy prezentacje ustne na międzynarodowej konferencji naukowej o tematyce związanej z tematyką projektu. Sformułowane zostaną nowe modele opisujące oddziaływania wymienne w materiałach magnetycznych, rozpoznane zostaną i opisane oddziaływania między parami, dimerami i trimerami jonów metali, opisany zostanie mechanizm sprzyjający wysokiej selektywności i aktywności katalizatorów opartych na związkach  $M_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$ .

6. Wykaz najważniejszej literatury dotyczącej problematyki wniosku (maks. 25 pozycji)

- [1] E. Tempesti, A. Kaddouri, C. Mazzochia, Appl. Catal. A, **166** (1988) L 259
- [2] O. S. Owen, M. C. Kung, H. H. Kung, Catal. Lett. **12** (1992) 45
- [3] D. Hoffad, U. Kamaswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan, J. C. Levalley, J. Catal. **172** (1997) 85
- [4] P. Rybarczyk, H. Berndt, J. Radnik, M. Pohl, O. Buyevskaya, M. Baerns, A. Bruckner, J. Catal. **202** (2001) 45
- [5] M. Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, A. Blonska-Tabero, M. Bosacka and G. Dabrowska, Solid State Phenom., **90-91**(2003) 353
- [6] M. Kurzawa, M. Bosacka, Solid State Phenom., **90-91** (2003) 347
- [7] X. Wang, D.A. Vander Griend, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, J. Alloys Comp. **298** (2000) 119
- [8] M. A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, J. Catal. **105** (1987) 483
- [9] Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, W-K. Lee, Catal. Today, **24** (1995) 327
- [10] A. Coma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, J. Catal., **144** (1993) 424

- [11] R. J. Landry, J.T. Fournier, C.G. Young, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1285
- [12] J. T. Fournier, R. J. Landry, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 2522
- [13] J.C.M. Henning, J.H. den Boef, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 2255
- [14] J.C.M. Henning, J.H. den Boef, G.G.P. van Gorkom, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 1825
- [15] R. Jablonski, M. Palczewska, A. Pajęzkowska, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **167** (1997) 99
- [16] M. Gutowski, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 5984
- [17] R.L. Carlin, „Magnetochemistry“, Springer-Verlag, Berlin 1986
- [18] S. Busche, K. Bluhm, *Z. Naturforsch. B* **51** (1996) 671
- [19] S. Boudin, A. Grandin, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 140
- [20] A. Bielanski, J. Pozniaczek, E. Wenda, *Bull. Acad. Sci., Ser. Sci. Chim.* **6** (1978) 485
- [21] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [22] J. Owen, E. A. Harris, *Electron Spin Resonance*, New York 1972, p. 427.
- [23] A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2884.
- [24] A. P. Ginsberg, M. E. Lines, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2289.
- [25] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, UK (1932).