

# KATALIZATORY ZŁOTOWE OSADZONE NA ZEOLITACH

## GOLD CATALYSTS SUPPORTED ON ZEOLITES

**Adrian Walkowiak**

*Wydział Chemii, Zakład Katalizy Heterogenicznej  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: [adrian.walkowiak@amu.edu.pl](mailto:adrian.walkowiak@amu.edu.pl)*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Złoto jako składnik aktywny katalizatorów heterogenicznych
  - 1.1. Porównanie właściwości złota w formie litej i nanocząstek złota
  - 1.2. Kataliza na złocie – rys historyczny
  - 1.3. Heterogeniczne katalizatory złotowe – właściwości i wybrane zastosowania
2. Zeolity jako nośniki katalizatorów złotych
3. Katalizatory złotowe osadzone na zeolitach
  - 3.1. Metody otrzymywania katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach
    - 3.1.1. Impregnacja
    - 3.1.2. Wymiana jonowa
    - 3.1.3. Osadzanie-redukcja
    - 3.1.4. Osadzanie z fazy gazowej
    - 3.1.5. Grafting
    - 3.1.6. Podsumowanie post-syntezyzowych metod modyfikacji zeolitów złotem
    - 3.1.7. Wprowadzanie złota do struktury zeolitu na etapie jego syntezy
  - 3.2. Zastosowania katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr Adrian Walkowiak** urodził się 3 maja 1996 r. w Wolsztynie. W 2020 r. ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, broniąc pracy pt. „Katalizatory złotowe bazujące na zeolitach Beta, Nb/Beta i Ce/Beta – wpływ metod preparatyki na właściwości powierzchni”. W tym samym roku rozpoczął kształcenie w Szkole Doktorskiej UAM. Od 5 lat związany jest z Zakładem Katalizy Heterogenicznej, gdzie aktualnie realizuje pracę doktorską pod kierunkiem prof. Marii Ziółek. Jest współautorem 6 artykułów w renomowanych czasopismach naukowych.



<https://orcid.org/0000-0002-1390-168X>

## ABSTRACT

Heterogeneous gold catalysis is a relatively young but dynamically developing field of chemistry. At the end of the 1980s, Masatake Haruta and Graham Hutchings provided experimental evidence of high activity of supported gold catalysts in CO oxidation and acetylene hydrochlorination. Thus, these two researchers challenged the prevailing chemists' belief that gold is almost completely chemically inert and catalytically inactive. Since then, gold catalysis has been constantly in the centre of attention of a wide array of scientists from around the world. However, there are still many questions about the nature of catalysts containing this noble metal, which inspires in-depth research in this field.

From among various potential supports for gold heterogeneous catalysts, zeolites have drawn much attention thanks to several unique properties of this group of materials, among which the most important are high thermal stability and the presence of a system of pores of strictly defined sizes. Zeolites have extremely large surface area, which is desirable to obtain high dispersion of the active phase.

The article provides a concise overview of the methods of gold nanoparticles deposition on zeolitic supports and catalytic applications of such materials. The first chapter sheds light on the properties of bulk and nano-sized Au and depicts the background of gold catalysis development. In the following part, a brief description of zeolites and their properties is delivered. The third chapter is devoted entirely to the description of several preparation methods of zeolite-supported gold catalysts and their applications in different catalytic processes. The following post-synthetic methods of zeolite modification with gold are described: impregnation, ion exchange, deposition-reduction, chemical vapour deposition, and grafting. The most important advantages and disadvantages of each method are summarized. The article concludes with a résumé of literature reports concerning the use of zeolite-supported gold catalysts in various processes. Special attention was paid to selective oxidation of alcohols and biomass-derived chemicals (e.g. glucose).

**Keywords:** heterogeneous gold catalysts, gold nanoparticles, zeolites, methods of zeolites modification with gold; application of gold-modified zeolites in catalytic processes

**Słowa kluczowe:** heterogeniczne katalizatory złotowe, nanocząstki złota, zeolity, metody modyfikacji zeolitów złotem; zastosowanie zeolitów modyfikowanych złotem w procesach katalitycznych

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

A	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
acac	– anion acetyloacetonianowy
APTMS	– (3-aminopropyl)trimetoksylsilan (ang. <i>(3-aminopropyl)trimethoxysilane</i> )
Au NPs	– nanocząstki złota (ang. <i>Au nanoparticles</i> )
Beta	– nazwa jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
CVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>chemical vapour deposition</i> )
DRIFTS	– spektroskopia rozproszonego odbicia w zakresie podczerwieni (ang. <i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> )
ENFE	– lokalny wzrost natężenia pola elektrycznego (ang. <i>Electric near-field enhancement</i> )
en	– etylenodiamina
FDCA	– kwas furano-2,5-dikarboksylowy (ang. <i>furano-2,5-dicarboxylic acid</i> )
FT-IR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
HMF	– 5-(hydroksymetylo)furfural (ang. <i>5-(hydroxymethyl) furfural</i> )
IZA	– Międzynarodowe Towarzystwo Zeolitowe (ang. <i>International Zeolite Association</i> )
LSPR	– zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> )
MCM-22	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
MFI	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
MPTMS	– (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan (ang. <i>(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane</i> )
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
PZC	– punkt zerowego ładunku powierzchni (ang. <i>point of zero charge</i> )
SDA	– czynnik kierujący krystalizacją (ang. <i>structure directing agent</i> )
SMSI	– silne oddziaływanie metal – nośnik (ang. <i>strong metal-support interaction</i> )
SPR	– powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>Surface Plasmon Resonance</i> )
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>transmission electron microscopy</i> )
TOF	– parametr określający częstotliwość cykli katalitycznych (ang. <i>turnover frequency</i> )
TS-1	– tytanosilikalit-1 (ang. <i>titanosilicate-1</i> )
X	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
XPS	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	– dyfrakcja promieni rentgenowskich (ang. <i>X-ray diffraction</i> )
Y	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA
ZSM-5	– akronim jednego z typów zeolitów wg bazy struktur IZA

## WPROWADZENIE

Heterogeniczne katalizatory złotowe znajdują się w centrum zainteresowań szerokiego grona naukowców z całego świata od stosunkowo niedługiego czasu. Dynamiczny rozwój katalizy na złocie rozpoczął się pod koniec lat 80. XX w., kiedy to Masatake Haruta i Graham Hutchings wykazali doświadczalnie, że heterogeniczne katalizatory, zawierające wspomniany metal szlachetny w formie zdyspergowanej, cechują się wysoką aktywnością w – odpowiednio – niskotemperaturowym utlenianiu CO oraz hydrochlorowaniu acetyleny. Badacze zakwestionowali tym samym panujący wśród chemików pogląd dotyczący niemal całkowitej bierności chemicznej złota.

Pomimo stosunkowo krótkiej historii tej gałęzi katalizy, w literaturze pojawiło się do tej pory wiele doniesień dokumentujących aktywność katalizatorów złotych osadzonych na tlenkach metali, materiałach węglowych, krzemionkowych czy polimerach. Dużo uwagi poświęcono również zeolitom. Związane jest to z wieloma unikalnymi właściwościami tej grupy materiałów, wśród których jednymi z najistotniejszych są wysoka stabilność termiczna i obecność systemu porów o ściśle zdefiniowanych rozmiarach. Materiały te odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, co umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia dyspersji fazy aktywnej.

Niniejszy artykuł ma na celu przybliżenie Czytelnikowi historii rozwoju katalizy na złocie, ze szczególnym uwzględnieniem dotychczasowych doniesień dotyczących heterogenicznych katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach. W pracy opisane zostały różne metody wykorzystywane do nanoszenia złota na materiały zeolitowe. Ponadto zaprezentowano zaczerpnięte z literatury przykłady zastosowania tego typu układów w wybranych procesach katalitycznych.

### 1. ZŁOTO JAKO SKŁADNIK AKTYWNY KATALIZATORÓW HETEROGENICZNYCH

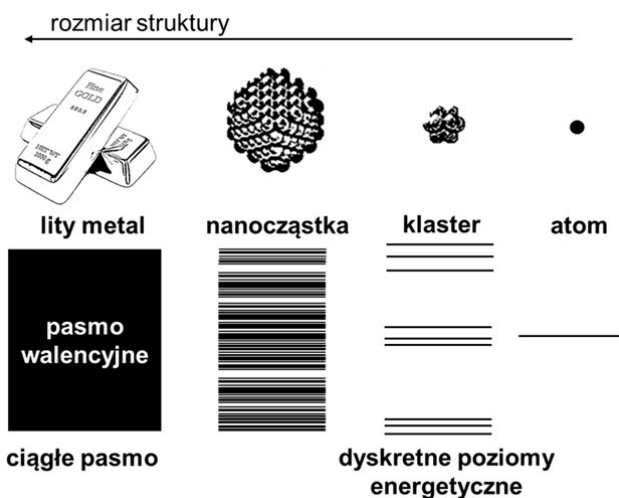
#### 1.1. PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ZŁOTA W FORMIE LITEJ I NANOCZĄSTEK ZŁOTA

Złoto (Au,  $Z = 79$ ) jest metalem przejściowym należącym do 11. grupy układu okresowego pierwiastków. W przyrodzie występuje głównie w postaci rodzimej, rzadziej wchodzi w skład minerałów (na przykład tellurków [1]). Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej metal ten zajmuje 75. pozycję na tle wszystkich pierwiastków (0,004 ppm), a jego roczna produkcja wynosi ok. 3 tys. ton [2]. Złoto to pierwiastek pod wieloma względami wyjątkowy, co przejawia się w jego właściwościach – niejednokrotnie znacząco odmiennych od właściwości innych metali. Walory estetyczne złota (charakterystyczna połyskująca żółta barwa) a także znakomita kowalność i ciągliwość (z 1 g złota można otrzymać folię o grubości 0,1  $\mu\text{m}$  [3] lub drut o długości 3 km [4]) sprawiają, że od zarania dziejów było ono wykorzystywane do wyrobu kosztownej biżuterii, dzieł sztuki, insygniów

królewskich, akcesoriów sakralnych etc. Warte podkreślenia są również bardzo dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne złota, a także ponadprzeciętna bierność chemiczna tego metalu [1,5]. Złoto jest odporne nie tylko na działanie czynników atmosferycznych (powietrza i wilgoci), lecz również na działanie mocnych zasad i kwasów. Wyjątek stanowi woda królewska (łac. *aqua regia*), czyli mieszanina stężonych kwasów: solnego i azotowego(V) (zmieszanych w stosunku objętościowym 3:1). Obecność jonów chlorkowych w wodzie królewskiej sprawia, że złoto jest bardziej podatne na utlenienie, ponieważ reakcja połówkowa  $\text{Au}_{(s)} + 4 \text{Cl}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{AuCl}_4^{-}_{(aq)} + 3\text{e}^{-}$  ( $E^{\circ} = 1,0 \text{ V}$ ) przebiega łatwiej niż reakcja  $\text{Au}_{(s)} \rightarrow \text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3\text{e}^{-}$  ( $E^{\circ} = 1,43 \text{ V}$ ) [1]. Złoto rozтворя się również w roztworach zawierających jony cyjankowe ( $\text{CN}^{-}$ ) z wytworzeniem anionów dicyjanozłocianowych(I),  $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$  [5]. Z racji ograniczonej reaktywności oraz stosunkowo niewielkiego rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej, złoto – obok takich pierwiastków jak platyna, pallad czy srebro – zaliczane jest do grupy *metali szlachetnych* [4]. W związkach chemicznych złoto występuje przede wszystkim na +I i +III stopniu utlenienia. Najpopularniejsze związki złota to chlorek złota(III) ( $\text{AuCl}_3$ ) oraz kwas tetrachlorozłotowy(III) ( $\text{HAuCl}_4$ ) [3]. W skali elektroujemności Paulinga złoto przypisuje się najwyższą wartość elektroujemności spośród wszystkich metali (równą 2,4) [2]. Wysoka elektroujemność złota sprawia, że tworzy ono z wybranymi metalami alkalicznymi związki o budowie jonowej. Przykładem może być złotek cezu, tworzący kryształy o strukturze typu NaCl zbudowane z kationów cezu ( $\text{Cs}^{+}$ ) i anionów złotkowych ( $\text{Au}^{-}$ ) [6].

Opisane wyżej właściwości litego złota w istotny sposób zmieniają się, gdy metal ten występuje w silnie rozdrobnionej postaci, w formie nanocząstek (Au NPs, ang. *Au nanoparticles*). Terminem „nanocząstki” określa się mikroskopowe struktury, dla których co najmniej jeden z charakteryzujących je wymiarów (długość, szerokość, wysokość) nie przekracza 100 nm [7]. Unikatowe właściwości nanocząstek, w tym nanocząstek złota, wynikają w głównej mierze z faktu, że stosunek liczby atomów powierzchniowych do liczby atomów znajdujących się wewnątrz cząstki jest zdecydowanie wyższy niż w przypadku litego materiału. W przypadku nanocząstki złota o kształcie dwudziestościanu foremego (ikosaedru) zbudowanego z 147 atomów (średnica ok. 2 nm) aż 63% atomów zlokalizowanych jest na powierzchni kryształu, z czego 43% znajduje się w jego narożach i na krawędziach [8]. Gdy średnica nanocząstki wzrośnie do ok. 8 nm, stosunek liczby atomów znajdujących się na powierzchni do liczby atomów zlokalizowanych w jej wnętrzu maleje do około 20% [9]. Atomy znajdujące się na powierzchni nanocząstek odznaczają się niskim stopniem skoordynowania, tj. sąsiadują z mniejszą liczbą atomów niż tzw. atomy objętościowe (znajdujące się we wnętrzu nanocząstek), a przez to mają inne właściwości wynikające z braku

„wysycenia” wiązań chemicznych, np. różną zdolność do adsorpcji [8]. Na nietypowe właściwości nanocząstek istotny wpływ mają również efekty kwantowo-mechaniczne. Powszechnie wiadomo, że wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek ograniczone staje się nakładanie poziomów walencyjnych atomów wchodzących w ich skład [8,10]. Rysunek 1 przedstawia w jaki sposób zmniejszanie wymiarów cząstek złota wpływa na dyskretyzację struktury pasmowej, co prowadzi do częściowego zatracenia właściwości metalicznych. Klastry złota, tj. cząstki tego metalu o dalece zredukowanych rozmiarach ( $d < 2$  nm), pod względem właściwości elektronowych przypominają materiały półprzewodnikowe [8].



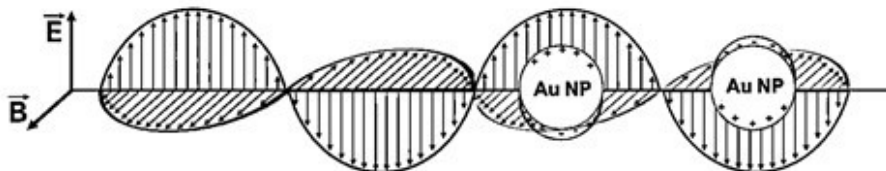
Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie poziomów energetycznych w litym złocie, w nanocząstce i klastrze złota (przygotowano na podstawie: [10])

Figure 1. Schematic presentation of electronic levels of bulk gold, a gold nanoparticle, and a gold cluster (based on [10])

Koloidalne roztwory nanocząstek złota odznaczają się zwykle intensywnym czerwono-fioletowym zabarwieniem. Powodem tej unikalnej cechy nanocząstek metali szlachetnych jest silna absorpcja promieniowania z zakresu światła widzialnego, będąca efektem zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR, ang. *Surface Plasmon Resonance*) [11,12]. Cząstkę metalu można traktować jako zbiór dodatnio naładowanych rdzeni atomowych otoczonych przez chmurę zdelokalizowanych elektronów [12]. Zjawisko SPR polega na oddziaływaniu metalicznej cząstki z promieniowaniem elektromagnetycznym o ściśle określonej częstotliwości, które wywołuje kolektywne oscylacje gęstości elektronowej będące wynikiem oddziaływań chmury elektronów ze składową elektryczną fali elektromagnetycznej (Rysunek 2) [12–15]. Kwant takiej oscylacji

nazywany jest *plazmonem* [12,16]. Zjawisko SPR jest zjawiskiem zachodzącym na granicy faz metalu i dielektryka (np. powietrza), a jego intensywność maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchniowej warstwy metalu [17]. Gdy średnica metalicznej nanocząstki jest dużo mniejsza niż długość fali padającego promieniowania ( $d \ll \lambda$ ), oscylacje gęstości elektronowej obejmują całą cząstkę. Mówi się wówczas o zjawisku zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR, ang. *Localised Surface Plasmon Resonance* [11,14,18,19]. Oscylacje gęstości elektronowej będące wynikiem LSPR skutkują powstaniem dipola elektrycznego w obrębie nanocząstki oraz prowadzą do lokalnego wzrostu natężenia pola elektrycznego w jej najbliższym sąsiedztwie (ENFE – ang. *electric near-field enhancement*). Wartość natężenia pola elektrycznego może wzrosnąć nawet  $10^3 - 10^6$  razy [15].

W wyniku zjawiska LSPR, nanocząstki złota absorbują promieniowanie z zakresu widzialnego o długościach fali między 500 a 600 nm [20,21]. Odpowiada to absorpcji światła zielonego. Barwa zielona jest barwą dopełniającą barwy czerwonej, dlatego koloidalne roztwory Au NPs przyjmują zwykle charakterystyczne czerwono-fioletowe zabarwienie. Należy jednak zaznaczyć, że na położenie maksimum pasma absorpcji ma wpływ szereg czynników – kształt i rozmiary plazmonowych nanocząstek [13,14,21], otoczenie chemiczne [12], ładunek elektryczny cząstek metalu [12], czy też obecność domieszek innych metali lub organicznych modyfikatorów [12,22]. Njoki i współautorzy w swojej pracy [21] wykazali, że wraz ze zwiększeniem średnicy sferycznych nanocząstek złota dochodzi do przesunięcia maksimum pasma absorpcji w kierunku wyższych wartości długości fali, co w konsekwencji skutkuje zmianą zabarwienia roztworu koloidalnego.



Rysunek 2. Schemat obrazujący wywoływanie rezonansu plazmonów na powierzchni nanocząstek złota przez padające promieniowanie elektromagnetyczne (przygotowano na podstawie [12])

Figure 2. Schematic illustration of the induction of plasmon resonance on the surface of gold nanoparticles by incident electromagnetic radiation (based on [12])

Nanocząstki złota znalazły dotychczas wiele zastosowań wynikających z ich zdolności do absorpcji światła z zakresu światła widzialnego (i/lub bliskiej podczerwieni) będącej efektem rezonansu plazmonowego. W medycynie tego typu

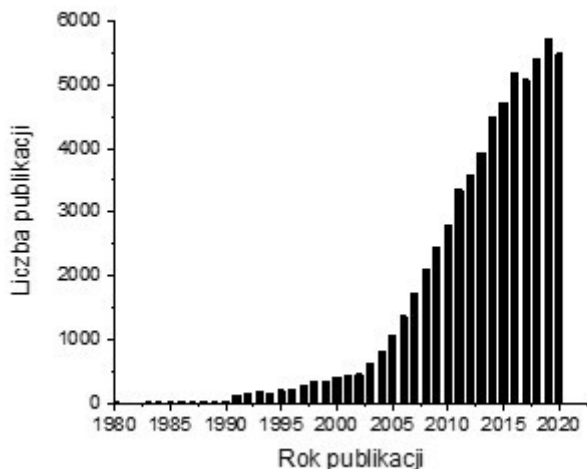


układy wykorzystuje się jako fotosensybilizatory w przeciwnowotworowej terapii fotodynamicznej [23]. Możliwość absorpcji światła widzialnego przez materiały plazmonowe sprawia, że są one wykorzystywane w fotokatalizie. Spośród powszechnie stosowanych materiałów fotokatalitycznych (takich jak  $\text{TiO}_2$  czy  $\text{ZnO}$ ) przeważająca większość jest aktywna tylko w świetle z zakresu ultrafioletu ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) [24,25]. Fotony z zakresu UV stanowią jedynie 5 % promieniowania elektromagnetycznego docierającego do Ziemi wraz ze światłem słonecznym. Pozostałą część stanowi światło widzialne ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ; 43 %) i podczerwień ( $\lambda > 800 \text{ nm}$ ; 52 %) [11]. Obecnie wiele badań ukierunkowanych jest na opracowanie rozwiązań pozwalających – zgodnie z zasadami tzw. *zielonej chemii* – na efektywne prowadzenie przemian chemicznych z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, w tym energii świetlnej. Dlatego kluczowe wydaje się projektowanie układów, które będą aktywne w szerszym spektrum promieniowania słonecznego. W tym celu stosuje się między innymi katalizatory zawierające w swoim składzie nanometryczne cząstki złota [26].

## 1.2. KATALIZA NA ZŁOCIE - RYS HISTORYCZNY

Z powodu ponadprzeciętnej bierności chemicznej oraz udokumentowanej niewielkiej zdolności do adsorpcji cząsteczek większości substancji chemicznych, w tym tlenu i wodoru [27], złoto przez wiele lat było postrzegane jako niemal całkowicie nieaktywne katalitycznie [4,28,29]. Do końca lat 80. XX wieku w literaturze pojawiały się jedynie nieliczne doniesienia dotyczące zastosowania katalizatorów złotych (żadne z tych doniesień nie wskazywało na jakąkolwiek przewagę katalizatorów zawierających ten metal szlachetny nad innymi, wówczas stosowanymi katalizatorami) [29]. Jednym z pierwszych doniesień literaturowych, które naruszało *status quo* o braku aktywności katalitycznej złota, była opublikowana w 1973 roku przez Bonda i współautorów praca, w której udokumentowano, że katalizatory złotowe otrzymane poprzez osadzenie niewielkich cząstek złota (o średnicy mniejszej niż 50 nm) na krzemionce ( $\text{SiO}_2$ ) i bemicie ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) odznaczają się znaczącą aktywnością i selektywnością w reakcji uwodornienia olefin [28,30]. Ponad dekadę później, pod koniec lat 80. XX w., Masatake Haruta i Graham Hutchings, niezależnie od siebie, dowiedli, że heterogeniczne katalizatory złotowe cechują się wysoką aktywnością w dwóch różnych procesach. Grupa badawcza Haruty opracowała katalizatory złotowe zawierające nanocząstki złota osadzone na różnych tlenkach metali wykazujące spektakularną aktywność w niskotemperaturowym utlenianiu CO [31,32]. Przedmiotem pionierskich badań Hutchingsa i współpracowników były katalizatory zawierające złoto w formie kationowej, które wykazywały znaczną aktywność w procesie hydrochlorowania acetyleny [33]. Odkrycia Haruty i Hutchingsa zmieni-

ły bezpowrotnie pogląd dotyczący bierności chemicznej złota i zapoczątkowały nowe trendy w katalizie heterogenicznej, które do dziś nie tracą na aktualności [29,34,35]. Dowodem tego jest stale rosnąca liczba publikacji zawierających hasło „gold catal\*” (Rysunek 3, źródło: *Web of Science*).



Rysunek 3. Liczba publikacji dotyczących haseł „gold” lub „Au” oraz „catal\*” (gdzie \* zastępuje ostatnie litery słowa). Źródło: Web of Science, dostęp z dnia 26.08.2021 r.

Figure 3. Number of publications concerning the terms "gold" or "Au" and "catal\*" (where \* stands for the last letters of a word). Source: Web of Science, access: August 26<sup>th</sup> 2021

Praca M. Haruty i współautorów [31], która ukazała się w roku 1987 r., dokumentowała aktywność katalizatorów złotych, osadzonych na różnych tlenkach metali przejściowych (np.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), w utlenianiu  $\text{H}_2$  oraz CO. Katalizator Au/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , otrzymany na drodze współstrącania, wykazywał wyjątkowo wysoką (spektakularną z perspektywy ówczesnego stanu wiedzy) aktywność w reakcji utleniania CO już w temperaturze  $-76^\circ\text{C}$ . Co więcej, okazało się, że kluczowym czynnikiem jest dobór odpowiedniej metody preparatyki katalizatora, ponieważ analogiczny materiał – otrzymany na drodze impregnacji  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kwasem  $\text{HAuCl}_4$  – wykazywał znaczącą aktywność dopiero powyżej  $100^\circ\text{C}$ . Wyniki badań Haruty wskazywały, że kluczowymi czynnikami determinującymi aktywność katalizatorów złotych w reakcji utleniania CO są właściwości użytego nośnika oraz rozmiary nanocząstek złota (które można kontrolować poprzez dobór odpowiedniej metody preparatyki). Wykazano także, że w tym procesie najbardziej aktywne są katalizatory zawierające nanocząstki tego metalu szlachetnego o niewielkich rozmiarach (od 2 do 4 nm).

Równolegle do pierwszych prac Haruty ukazała się praca autorstwa Grahama Hutchingsa [33]. Badania opisane w tej publikacji dotyczyły aktywności katalizatorów (otrzymanych na drodze impregnacji węgla aktywnego chlorkami metali) przeznaczonych do hydrochlorowania acetyleny. Proces ten jest kluczowy dla przemysłu chemicznego, gdyż jego produktem jest chlorek winylu – monomer wykorzystywany do produkcji poli(chlorku winylu), który jest trzecim – pod względem rocznej światowej produkcji – polimerem (ponad 40 milionów ton rocznie) [36]. W roku 1975 r. ukazała się praca Kiyonoriego Shinody, który przetestował w reakcji hydrochlorowania acetyleny kilkadziesiąt różnych chlorków metali osadzonych na węglu aktywnym i wykreślił zależność konwersji acetyleny od powinowactwa elektronowego poszczególnych metali [37]. Hutchings spojrział na wyniki tych badań pod innym kątem i wykreślił krzywą obrazującą zależność konwersji acetyleny od potencjału standardowego redoks metali [33]. Otrzymana korelacja wskazywała, że najbardziej aktywnymi katalizatorami w tej reakcji są te zawierające metale o wysokiej wartości standardowego potencjału redukcji  $E^{\circ}$ . Hutchings przypuszczał więc, że pożądaną aktywność w tej reakcji mogą również wykazywać katalizatory złotowe, tj. zawierające metal o najwyższym standardowym potencjale redukcji spośród wszystkich metali [33,38]. Swoje przypuszczenia Hutchings potwierdził doświadczalnie wraz ze współpracownikami w 1988 roku [39]. Wykazali oni, że katalizator otrzymany przez impregnację węgla aktywnego kwasem tetrachlorozłotowym ( $\text{HAuCl}_4$ ) jest aktywny w procesie hydrochlorowania acetyleny. Dodatkową zaletą katalizatora złotowego jest większa stabilność od powszechnie stosowanego w tej reakcji katalizatora rtęciowego ( $\text{HgCl}_2/\text{C}$ ). W późniejszych pracach dowiedziono, że aktywną formą złota w tym procesie jest  $\text{Au}^{3+}$  [40]. Pracę nad katalizatorami zawierającymi Au adresowanymi do reakcji hydrochlorowania acetyleny trwają do dziś; w roku 2015 w Chinach skomercjalizowano pierwszy katalizator złotowy [36,38], który umożliwił zastąpienie wykorzystywanych dotychczas katalizatorów rtęciowych mających wiele wad – zwłaszcza niekorzystny wpływ na środowisko naturalne oraz niewielką stabilność ( $\text{HgCl}_2$  wykazuje tendencję do sublimacji).

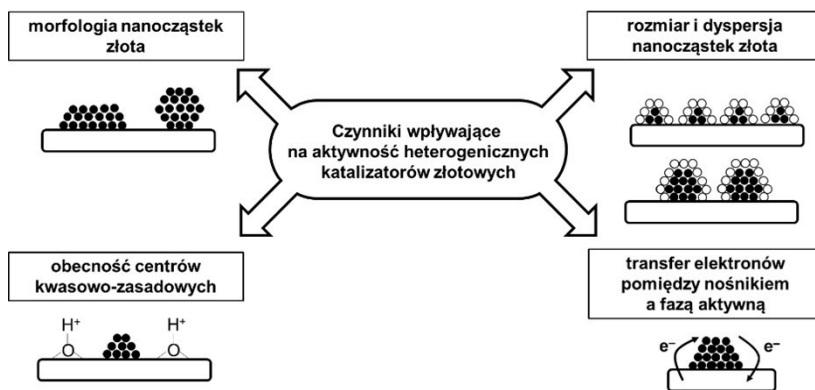
### 1.3. HETEROGENICZNE KATALIZATORY ZŁOTOWE – WŁAŚCIWOŚCI I WYBRANE ZASTOSOWANIA

Jednymi z kluczowych czynników determinujących właściwości katalizatorów złotych są rozmiar, morfologia i dyspersja nanocząstek tego metalu [41]. Na wszystkie te parametry może mieć wpływ dobór nośnika. Rola nośnika w kształtowaniu aktywności i stabilności katalizatorów złotych może polegać na sprzyjaniu tworzeniu cząstek złota o niewielkich rozmiarach [42,43], modyfikacji właściwości elektronowych fazy aktywnej [41,44], ułatwieniu adsorpcji reagentów

[41], zapobieganiu aglomeracji cząstek fazy aktywnej w trakcie obróbki termicznej [41,42]. Nośniki można podzielić na *aktywne* i *bierno* [42]. Do grupy nośników aktywnych zalicza się głównie tlenki metali przejściowych (np.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), które silnie oddziałują ze złotem, i które posiadają zdolność do odwracalnej zmiany stopnia utlenienia metalu [42]. Nośniki aktywne odgrywają istotną rolę w procesach utleniania z wykorzystaniem katalizatorów złotych, biorąc bezpośredni udział w aktywowaniu tlenu na powierzchni katalizatorów podczas reakcji katalitycznej. Nośniki bierno, wśród których można wyróżnić nośniki krzemionkowe, węglowe, polimery, niektóre tlenki metali (np.  $\text{MgO}$ ) czy zeolity [42], nie wykazują zdolności do silnego oddziaływania ze złotem, a także łatwej zmiany stopni utlenienia ich składników, czego konsekwencją jest fakt, że nośniki te nie biorą bezpośredniego udziału w aktywowaniu tlenu cząsteczkowego podczas reakcji katalitycznego utleniania. Oddziaływania pomiędzy fazą złotową a nośnikiem są silniejsze w przypadku nośników aktywnych. Silne oddziaływania między fazą złotową a nośnikiem (SMSI, ang. *strong metal-support interaction*) są niezwykle istotne z perspektywy aktywności katalizatorów złotych w reakcjach utleniania [45–47]. Obecność silnego oddziaływania pomiędzy fazą aktywną (złotem) a nośnikiem może prowadzić do zmian w morfologii cząstek Au, tj. zmniejszenia ich rozmiaru i zmiany kształtu – zwykle na hemisferyczny, który zapewnia dużą powierzchnię kontaktu cząstki metalu z nośnikiem [42,46]. W konsekwencji pozwala to na uzyskanie wysokiej dyspersji fazy złotowej i zapobiega tworzeniu się dużych aglomeratów tego metalu szlachetnego w trakcie obróbki termicznej. Efekt SMSI może się również objawiać występowaniem zjawiska transferu elektronów pomiędzy nośnikiem a złotem [42]. W przypadku katalizatorów złotych osadzonych na nośnikach biernych, dla osiągnięcia wysokiej aktywności katalitycznej w procesach utleniania kluczowy jest dobór odpowiedniej metody preparatyki umożliwiającej uzyskanie wysokiego stopnia dyspersji złota. Wysoka dyspersja fazy aktywnej zapewnia osiągnięcie dużej liczby cząstek Au eksponujących niecałkowicie skoordynowane atomy złota zlokalizowane na krawędziach i wierzchołkach [42], które biorą udział w procesie aktywowania tlenu na powierzchni katalizatora.

Dotychczas udokumentowano, że katalizatory złote osadzone na różnego rodzaju nośnikach (tlenkowe, węglowe, krzemionkowe, zeolitowe, polimerowe etc.) wykazują pożądaną aktywność między innymi w takich procesach jak: utlenianie tlenku węgla(II) (np. [48]), hydrochlorowanie acetyleny (np. [49]), konwersja tlenku węgla z parą wodną (np. [50]), selektywne utlenianie (np. [51]) i redukcja (np. [52]) związków organicznych. Wśród innych zastosowań heterogenicznych katalizatorów złotych można wyróżnić procesy epoksydowania olefin (np. [53]), bezpośredniej syntezy nadtlenu wodoru (np.

[54]) oraz reakcje sprzęgania C–C (np. [55]). W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się procesom selektywnego utleniania związków pochodzenia naturalnego (uzyskiwanych w trakcie przeróbki biomasy) do wysoce wartościowych chemikaliów, w których to procesach także wykorzystuje się katalizatory zawierające w swoim składzie złoto. Wśród tego typu procesów wyróżnić można selektywne utlenianie alkoholi wielowodorotlenowych (np. glicerolu, [56]) oraz cukrów (np. glukozy, [57]). Na Rysunku 5 przedstawiono wybrane przykłady zastosowań heterogenicznych katalizatorów złotych dotychczas opisanych w literaturze.



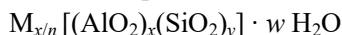
Rysunek 4. Wybrane czynniki wpływające na aktywność katalizatorów złotych  
Figure 4. Selected factors influencing the gold catalysts properties



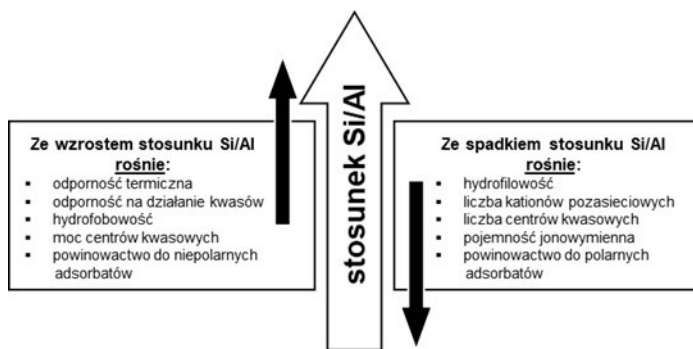
Rysunek 5. Przykłady zastosowań heterogenicznych katalizatorów złotych opisanych w literaturze  
Figure 5. Examples of heterogeneous gold catalysts applications described in literature

## 2. ZEOLITY JAKO NOŚNIKI KATALIZATORÓW ZŁOTOWYCH

Zeolity (ζέω (*zēō*) – wrzeć, kipić i λίθος (*lithos*) – kamień), w tradycyjnym rozumieniu jako glinokrzemiany, są krystalicznymi, uwodnionymi ciałami stałymi, zbudowanymi z tetraedrycznych jednostek  $[\text{SiO}_4]$  oraz  $[\text{AlO}_4]$ , które, łącząc się ze sobą za pośrednictwem atomów tlenu, tworzą trójwymiarowy szkielet glinokrzemianowy [58,59]. Każdy tetraedr glinowo-tlenowy w tym szkielecie jest źródłem ładunku ujemnego, który jest kompensowany przez pozasieciowe kationy metali grupy I lub II układu okresowego [59] lub przez kationy wodoru (mówi się wówczas o formie protonowej zeolitu). Wzór ogólny opisujący skład komórki elementarnej zeolitu można przedstawić w postaci:



gdzie  $n$  jest wartościowością metalu M,  $y/x$  to stosunek molowy Si/Al, a  $w$  oznacza liczbę cząsteczek wody w komórce elementarnej uwodnionego zeolitu. Stosunek  $y/x$  przyjmuje wartość z przedziału od 1 do 5 dla zeolitów niskokrzemowych i może sięgać nawet 100 w zeolitach wysokokrzemowych [58]. Według Szostak [60], stosunek molowy Si/Al w zeolitach determinuje ich właściwości fizykochemiczne. Rysunek 6 przedstawia ogólne zależności właściwości zeolitów od wartości stosunku Si/Al.



Rysunek 6. Zmiany właściwości fizykochemicznych zeolitów wraz ze zwiększeniem i zmniejszeniem wartości stosunku molowego krzemu do glinu

Figure 6. Changes in physicochemical properties of zeolites with increasing and decreasing molar ratio of silicon to aluminium

Wiele zeolitów występuje w skorupie ziemskiej jako składniki skał osadowych i skał pochodzenia wulkanicznego [61]. W bazach IZA (ang. *International Zeolite Association*) figuruje obecnie ponad 60 struktur naturalnych zeolitów [62], ale pokłady tylko kilku z nich (np. chabazytu, mordenitu czy klinoptylolitu) są na tyle duże, by zeolity te mogły mieć znaczenie przemysłowe [63]. Szacuje się, że w 2018 r. wydobyto ok. 1,1 miliona ton naturalnych zeolitów [64]. Znajdują one

zastosowanie m.in. w produkcji detergentów, materiałów budowlanych czy w procesach uzdatniania wody [61,65].

W drugiej połowie lat 30. XX w. R. M. Barrer rozpoczął pionierskie badania nad otrzymywaniem syntetycznych materiałów zeolitowych [66]. W 1948 r. opisał preparatykę syntetycznego analogu zeolitu występującego w naturze – mordenitu [67]. Na przestrzeni kolejnych pięciu lat R. M. Milton, D. W. Breck i współpracownicy zsyntezowali blisko dwadzieścia nieznanych dotąd zeolitów, w tym zeolit A oraz zeolit X [58,68]. W 1962 r. amerykańska firma Mobil Oil wykorzystwała zeolit X jako katalizator procesu krakingu długołańcuchowych węglowodorów. Kilka lat później w laboratoriach tej firmy opracowano syntezę wysokokrzemowych zeolitów ZSM-5 oraz Beta [69], w których wykorzystano innowacyjne rozwiązanie polegające na zastosowaniu organicznych kationów alkiloamoniowych jako czynników kierujących krystalizacją (SDA – ang. *Structure Directing Agents*). Oba te materiały do dziś odgrywają znaczącą rolę w przemyśle petrochemicznym [58]. Badania nad syntezą nowych materiałów zeolitowych wciąż nie tracą na aktualności. Świadczyć może o tym stale wzrastająca liczba poznanych struktur zeolitowych, których w bazie IZA opisanych jest obecnie 255 [62]. Dla porównania – w roku 2001 w bazie IZA widniało 130 typów struktur zeolitów [58], w roku 2007 – 176 [70], a w roku 2014 – 214 [71]. W ostatnich latach badania koncentrują się m.in. na otrzymywaniu zeolitów nanokrystalicznych [72], zeolitów warstwowych [71] czy syntezie tzw. materiałów hierarchicznych zawierających w swojej strukturze jednocześnie mikro- i mezo-/makro- pory [73].

Trójwymiarową strukturę zeolitów charakteryzuje obecność porów w szkieletcie glinokrzemianowym, czyli pustych przestrzeni o mikroskopowych rozmiarach. Według kryteriów Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), w zależności od średnicy porów, wyróżniamy materiały mikro-, mezo- i makroporowate [74]. Zeolity zaliczane są do grupy materiałów mikroporowatych, co oznacza, że średnica ich porów jest mniejsza lub równa 2 nm.

Dzięki obecności systemu uporządkowanych, jednorodnych mikroporów, zeolity zalicza się do grupy tak zwanych *sit molekularnych*. Sita molekularne wykazują zdolność do selektywnej adsorpcji cząsteczek o rozmiarach mniejszych lub równych rozmiarom porów. Ta unikalna zdolność zeolitów do selektywnej (ze względu na rozmiar cząsteczek) adsorpcji reagentów wewnątrz porów, jest z powodzeniem wykorzystywana do prowadzenia katalitycznych procesów krakingu i reformingu w przemyśle petrochemicznym [58,59].

Unikatowe właściwości zeolitów (i materiałów powstałych na drodze ich modyfikacji) oraz ich olbrzymie znaczenie w katalizie wynikają m.in. z natury centrów aktywnych obecnych w ich strukturze [59]. Wśród miejsc aktywnych możemy wyróżnić między innymi:

- centra kwasowe Brønsteda,
- centra kwasowe Lewisa,
- centra utleniająco-redukujące (redoks),
- centra zasadowe Lewisa.

Centra kwasowe Brønsteda powstają wskutek wymiany kationów pozasieciowych ( $M^{n+}$ ) na protony ( $H^+$ ), które wiążą się z sieciowymi atomami tlenu w bezpośrednim sąsiedztwie atomów glinu. Powstałe mostkowe ugrupowanie Al-(OH)-Si może odwracalnie odszczepiać protony, co oznacza, że zeolity możemy traktować jako stałe kwasy Brønsteda. Materiały z dominacją mostkowych grup OH określamy mianem form protonowych zeolitów.

W wyniku wysokotemperaturowej obróbki termicznej protonowych zeolitów ( $T > 550^\circ C$ ) dochodzi do dehydroksylacji ich powierzchni. Prowadzi to do zmniejszenia liczby centrów kwasowych Brønsteda i jednocześnie powoduje wytwarzanie niecałkowicie skoordynowanych atomów krzemu i glinu, które pełnią rolę centrów kwasowych Lewisa [59,75]. Rolę centrów kwasowych Lewisa mogą pełnić także pozasieciowe formy glinu (np. tlenki czy wodorotlenki glinu) [59]. Centrami kwasowymi Lewisa są też pozasieciowe kationy metali, które nie są związane ze szkieletem zeolitu żadnym wiązaniem chemicznym, ale oddziałują elektrostatycznie z ujemnie naładowaną siecią zeolitu [59].

Centra utleniająco-redukujące można wygenerować, wprowadzając do zeolitów metale przejściowe (post-syntezy lub w trakcie syntezy) [76]. Metody modyfikacji zeolitów złotem zostaną szerzej przedstawione w Rozdziale 3.1.

Zasadowość Lewisa w zeolitach pochodzi od tlenu w tetraedrach glinowotlenowych, którego ładunek nie jest całkowicie skompensowany dodatnim ładunkiem kationu glinu [59]. Można ją także generować m.in. przez wprowadzanie tlenków metali alkalicznych do porów zeolitów lub przez modyfikację ich powierzchni aminoorganosilanami.

Spośród szeregu różnych materiałów stanowiących nośniki dla fazy złotowej niemałą uwagę poświęcono zeolitom. Związane jest to z szeregiem unikalnych właściwości tej grupy materiałów, takich jak na przykład wysoka stabilność termiczna czy obecność systemu porów o ściśle zdefiniowanych rozmiarach [41]. Zeolity odznaczają się rozwiniętą powierzchnią właściwą (zwykle rzędu  $500 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [59]), co umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia dyspersji fazy metalicznej (np. złotowej). Dowiedziono, że niewielkie rozmiary porów zeolitu mogą ograniczać tworzenie się dużych cząstek fazy metalicznej, co ma istotny wpływ na aktywność katalizatora [77]. W mikroporach zeolitów mają jednak szanse zlokalizować się jedynie bardzo małe cząstki fazy aktywnej; większe pozostają na zewnętrznej powierzchni. Mikrooporowata struktura tych materiałów niekiedy może utrudniać proces dyfuzji reagentów – zwłaszcza rozbudowanych cząsteczek



związków organicznych – do wnętrza porów, przez co uniemożliwia całkowitą ekspozycję centrów aktywnych katalizatora na oddziaływanie z reagentami. Niedogodności tych można uniknąć między innymi stosując jako nośnik zeolity warstwowe lub zeolity hierarchiczne, które łączą w sobie typową mikroporową strukturę z obecnością mezo-/makroporów – łatwiej dostępnych dla bardziej rozbudowanych sterycznie cząsteczek.

### 3. KATALIZATORY ZŁOTOWE OSADZONE NA ZEOLITACH

#### 3.1. METODY OTRZYMYWANIA KATALIZATORÓW ZŁOTOWYCH OSADZONYCH NA ZEOLITACH

Fazę aktywną można wprowadzać do zeolitu na etapie jego otrzymywania lub modyfikować uprzednio zsyntezowany materiał. Do post-syntezyzowanych metod modyfikacji zeolitów złotem należą między innymi:

- impregnacja,
- wymiana jonowa,
- osadzanie-redukcja,
- osadzanie z fazy gazowej,
- zaszczepianie (grafting).

W kolejnych punktach zostały opisane bardziej szczegółowo wybrane metody wprowadzania faz aktywnych do zeolitów z uwzględnieniem ich wykorzystania w osadzaniu złota na zeolitach.

##### 3.1.1. Impregnacja

Impregnacja jest jedną z najprostszych metod wykorzystywanych do preparatyki katalizatorów heterogenicznych. Jej zaletą jest szybkość i prostota wykonania, uniwersalność oraz możliwość łatwego sterowania ilością wprowadzanej fazy aktywnej [59,78,79]. Trudność może stanowić uzyskanie jednorodnego rozkładu fazy aktywnej w porach nośnika [78]. W zależności od zastosowanej procedury wyróżniamy impregnację „suchą” (zwaną też impregnacją zwilżeniową, ang. *incipient wetness impregnation*) oraz impregnację „mokłą” (ang. *wet impregnation*).

Impregnacja sucha polega na dodaniu niewielkiej objętości roztworu prekursora fazy aktywnej (najczęściej są to sole lub kompleksy metali) do poddanego uprzednio wygrzewaniu nośnika. Wygrzewanie prowadzi się w celu usunięcia zaadsorbowanych w porach cząsteczek wody lub innych związków chemicznych. Objętość roztworu zawierającego prekursor ustala się tak, by była ona porównywalna z całkowitą objętością porów materiału ( $V_{\text{roztworu}} \approx V_{\text{porów}}$ ).

Według Habera [80] ta metoda jest odpowiednia do osadzania fazy aktywnej, która słabo oddziałuje z powierzchnią nośnika lub w przypadku, gdy ilość fazy aktywnej znacznie przewyższa liczbę dostępnych centrów aktywnych na powierzchni. Dalszym etapem impregnacji jest suszenie i kalcynacja otrzymanego materiału, co prowadzi do przekształcenia prekursora w fazy tlenkowe lub metaliczne [59,81].

Pierwszym etapem impregnacji mokrej jest mieszanie nośnika z nadmiarem roztworu prekursora fazy aktywnej ( $V_{\text{roztworu}} > V_{\text{porów}}$ ). Mieszanie jest kluczowym czynnikiem pozwalającym zapewnić efektywną dyfuzję prekursora do wnętrza porów [79]. Po tym etapie rozpuszczalnik odparowuje się do sucha, a powstałe ciało stałe poddaje się suszeniu, które prowadzi do wykryształizowania prekursora w porach i/lub na powierzchni nośnika. Tak przygotowany materiał poddaje się kalcynacji w celu wygenerowania aktywnej fazy tlenkowej lub metalicznej (tę ostatnią często generuje się przez obróbkę termiczną w obecności gazu redukującego np.  $H_2$  lub  $CO$ ). Impregnację mokrą stosuje się, gdy istnieje wyraźne powinowactwo prekursora do powierzchni nośnika [78].

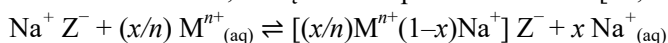
Istotnym czynnikiem wpływającym na lokalizację fazy aktywnej w procesie impregnacji jest etap suszenia [59,78]. Zbyt szybkie suszenie może spowodować gromadzenie się fazy aktywnej blisko granicy ziaren katalizatora, z kolei zbyt wolne może spowodować ulokowanie fazy aktywnej w głębi cząstek. Kolejnym ważnym etapem jest kalcynacja. Jej celem jest wykształcenie trwałej fazy aktywnej (tlenku lub metalu) na drodze termicznego rozkładu prekursora metalu. Podczas doboru temperatury kalcynacji powinno się kierować rodzajem fazy aktywnej i reakcji, w której ma zostać wykorzystany otrzymywany katalizator. Temperatura obróbki powinna być wyższa od temperatury przebiegu reakcji katalitycznej oraz wyższa od temperatury rozkładu prekursorów co najmniej o  $50^\circ C$  [59,81]. Według Grzybowskiej-Świerkosz [81], w trakcie kalcynacji może dochodzić także do innych procesów, takich jak na przykład: spiekanie fazy aktywnej prowadzące do zmniejszenia stopnia dyspersji składnika aktywnego, reakcje w fazie stałej (pomiędzy nośnikiem a fazą aktywną) czy powierzchniowa segregacja składników katalizatora. Procesy te zachodzą efektywnie w bardzo wysokich temperaturach, powyżej tzw. temperatury Tammana, której wartość można oszacować jako połowę temperatury topnienia. Powyżej tej temperatury intensywnie wzrasta mobilność elementów struktury krystalicznej, co sprzyja reakcjom w fazie stałej.

Hutchings i współautorzy [82] opisali syntezę katalizatorów złotych osadzonych na  $\gamma-Al_2O_3$ , krzemionce oraz zeolitach ZSM-5 i USY (*ang. ultrastable Y zeolite*). Katalizatory otrzymywano na drodze impregnacji zwilżeniowej, wykorzystując  $HAuCl_4$  jako prekursor fazy złotej. Po naniesieniu złota, materiały poddawano suszeniu, a wybrane próbki następnie kalcynowano przez 3 h w  $400^\circ C$ . Autorzy wskazywali również na fakt, że zastosowana metoda nanoszenia

fazy aktywnej prowadzi do otrzymania stosunkowo dużych cząstek złota ( $d > 5$  nm), których rozmiary nie pozwalają na wnikięcie do wnętrza porów zeolitu, dlatego znajdują się one na jego zewnętrznej powierzchni.

### 3.1.2. Wymiana jonowa

Wymiana jonowa jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod modyfikacji zeolitów [59]. Proces ten polega na wymianie kationów kompensujących ujemny ładunek szkieletu zeolitowego (pochodzący od tetraedrów glinowo-tlenowych) na kationy innego rodzaju [59,65]. Wymiana jonowa może być prowadzona w ciele stałym lub w roztworze. W pierwszym przypadku na zeolit działa się stopioną solą metalu, którego jony mają być wprowadzone w pozycje pozasieciowe [59]. W drugim przypadku zeolit traktuje się nadmiarem roztworu ( $V_{\text{roztworu}} \gg V_{\text{porów}}$ ) zawierającego kationy ( $M^{n+}$ ), które na skutek dyfuzji penetrują pory i sukcesywnie zastępują kationy ułożone w pozycjach pozasieciowych (np. jony  $\text{Na}^+$ ). Proces ten postępuje aż do momentu, w którym ustali się równowaga pomiędzy zeolitem a roztworem, którą można opisać równaniem [59,78]:



gdzie  $\text{Z}^-$  oznacza fragment szkieletu glinokrzemianowego.

Osiągnięcie stopnia całkowitej wymiany jonowej często jest trudne, a niekiedy wręcz niemożliwe [59,78,80]. Efektywność wymiany jonowej można zwiększyć poprzez kilkakrotne powtórzenie procedury zalania zeolitu roztworem prekursora metalu lub przez zmianę warunków prowadzenia procesu np. podwyższenie temperatury [58,78]. Na stopień wymiany ma wpływ szereg czynników. Kluczowy jest rodzaj wprowadzanego kationu: jego ładunek, powinowactwo do sieciowych atomów tlenu czy rozmiar (w formie prostej  $\text{M}^{n+}$  lub jonu kompleksowego  $[\text{M}(\text{L})_m]^{n+}$  – zbyt duże rozmiary jonów mogą utrudniać lub uniemożliwiać dyfuzję w porach zeolitu [59]).

Decydujące znaczenie z punktu widzenia efektywności wymiany jonowej ma też struktura zeolitu – rozmiar porów w zeolicie, stosunek Si/Al, a także lokalizacja tetraedrów glinowo-tlenowych będących źródłem ujemnego ładunku szkieletu. Dużą wagę mają również takie czynniki jak temperatura, pH mieszaniny, czas mieszania czy rodzaj rozpuszczalnika [58,59,78].

Guillemot i współautorzy w swojej pracy [83] opisali syntezę i szczegółową charakterystykę katalizatora złotowego otrzymanego na drodze wymiany jonowej w formie protonowej zeolitu Y. Jako prekursor fazy aktywnej zastosowano chlorek bis(etylenodiamina)złota(III),  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ , a zakładana zawartość złota wynosiła 4 % wag. Wykorzystując szereg technik analitycznych, takich jak TEM, spektroskopię w zakresie podczerwieni (DRIFTS) czy magnetyczny rezonans jąder

kсенonu-129 ( $^{129}\text{Xe}$  NMR), wykazano, że zastosowana metoda pozwoliła na osadzenie niewielkich cząstek złota o średnim rozmiarze 2,6 nm, które ulokowane były wewnątrz struktury (głównie w komorach) zeolitu Y i tylko niewielka ich część znajdowała się na zewnętrznej powierzchni nośnika. Ponadto, za pomocą pomiarów FT-IR z wykorzystaniem CO jako cząsteczki sondy wykazano, że główną formą złota w tym materiale były klastry złota obdarzone cząstkowym ładunkiem dodatnim ( $\text{Au}_n^{\delta+}$ ).

Sanada i współautorzy opisali syntezę serii katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach ZSM-5, mordenicie, zeolicie Beta oraz zeolicie Y i jego dealuminowanej, ultrastabilnej odmianie USY (ang. *ultrastable Y*) [84]. W pracy tej katalizatory złote zostały otrzymane na drodze wymiany jonowej z wykorzystaniem kwasu tetrachlorozłotowego jako prekursora Au. Największą efektywność wprowadzenia metalu osiągnięto w przypadku wymiany jonowej w formie amonowej zeolitu USY ( $\text{NH}_4\text{-USY}$ ; wprowadzono ok. 3,1 % wag. Au). Autorzy sugerowali, że przyczyną takiego stanu rzeczy jest m.in. obecność stosunkowo dużych komór w strukturze zeolitu Y ( $d \sim 1,3$  nm), co odróżniało ten materiał od pozostałych zastosowanych nośników. Stwierdzono także, że wymiana jonowa w formie wodorowej (H-USY) oraz sodowej (Na-Y) skutkuje niewielką efektywnością wprowadzenia fazy złotej (w obu przypadkach wprowadzono ok. 0,1 % wag. Au). Autorzy postulowali, że większa efektywność wymiany jonowej w przypadku formy amonowej ma związek z tworzeniem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , który opuszcza pory zeolitu, umożliwiając wejście do ich wnętrza prekursora złota. W celu zredukowania  $\text{Au}^{3+}$  do  $\text{Au}^0$ , próbki po wymianie jonowej poddawano redukcji w przepływie wodoru (6 % objętościowych  $\text{H}_2$  w Ar). Wykazano, że rozmiar cząstek złota silnie zależy od temperatury tego procesu. Redukcja w temp. 200°C prowadziła do powstania dużych cząstek metalicznego złota o rozmiarach  $d > 25$  nm, z kolei prowadzenie procesu w temperaturze wyższej niż 500°C skutkowało powstaniem niewielkich cząstek Au ( $d \sim 1,8 - 3,7$  nm).

### 3.1.3. Osadzanie-redukcja

Metoda ta jest często stosowana do wprowadzania faz metalicznych na powierzchnię tlenków, krzemionek, zeolitów i innych nośników. Na proces ten składają się dwa etapy. Pierwszy etap zakłada adsorpcję prekursora na powierzchni nośnika. Efektywność tego etapu jest kluczowa do uzyskania wysokiej wydajności wprowadzania fazy aktywnej. Parametrem, który należy wziąć pod uwagę dobierając prekursor fazy metalicznej jest punkt zerowego ładunku powierzchni (PZC, ang. *point of zero charge*) [85]. Jest to wartość pH, dla której liczba powierzchniowych ładunków dodatnich jest równa liczbie powierzchniowych

ładunków ujemnych. Dla wartości pH mniejszych od PZC powierzchnia jest naładowana dodatnio (przewaga ładunków dodatnich), a dla wartości pH większych od PZC – ujemnie (przewaga ładunków ujemnych). Ma to znaczenie między innymi przy doborze prekursora fazy aktywnej podczas nanoszenia metalu. W trakcie syntezy katalizatorów złotych, jako prekursory fazy aktywnej stosuje się różne związki tego metalu szlachetnego. Są to głównie związki kompleksowe – obojętne elektrycznie lub takie, w których złoto wchodzi w skład kationu lub anionu [9]. Wzory popularnych prekursorów fazy złotej zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady najczęściej wykorzystywanych prekursorów złota  
Table 1. Examples of the mostly used gold precursors

Au w składzie kationu	Obojętne kompleksy Au	Au w składzie anionu
$[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$	$\text{Au}^{\text{I}}(\text{PF}_3)\text{Cl}$	$\text{K}[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$
$[\text{Au}^{\text{III}}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$	$\text{Au}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$	$\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$

W drugim etapie przeprowadza się proces redukcji w celu uzyskania fazy aktywnej w postaci metalicznych cząstek. Prekursory metali szlachetnych łatwo redukują się w obecności wodoru [78,86] lub borowodorku sodu [86]. Niekiedy do otrzymania fazy metalicznej stosuje się łagodniejsze reduktory takie jak kwas cytrynowy czy kwas askorbinowy [87].

W pracy [88] wraz ze współpracownikami opisaliśmy proces syntezy katalizatora złotowego osadzonego na formie protonowej zeolitu Beta (HBeta) z wykorzystaniem metody osadzania-redukcji. Jako czynnik redukujący wykorzystaliśmy borowodorek sodu. Opisana metoda charakteryzowała się stosunkowo niską efektywnością wprowadzenia złota (wprowadzono jedynie 0,7% wag. Au, przy zakładanych 2% wag.), a rozkład wielkości cząstek metalu był niejednorodny. Odnotowano również znaczące obniżenie kwasowości nośnika (obniżenie liczby centrów kwasowych Brønsteda) wynikające najpewniej z częściowej wymiany pozasieciowych protonów na kationy sodu pochodzące z  $\text{NaBH}_4$ .

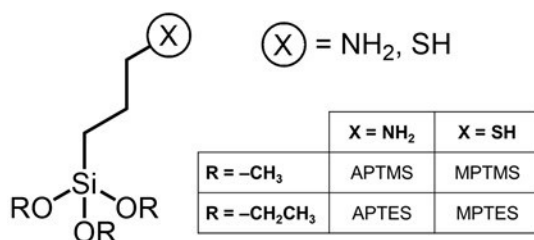
#### 3.1.4. Osadzanie z fazy gazowej

Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) służy do osadzania cienkich warstw fazy aktywnej na powierzchni nośników. Zakłada ona wprowadzenie do komory reakcyjnej gazowych prekursorów (w strumieniu inertych gazów nośnych), które adsorbują

się na powierzchni nośnika, po czym dochodzi do reakcji powierzchniowych skutkujących zarodkowaniem krystalitów fazy aktywnej [78,89,90]. Zastosowanie tej metody pozwala na uzyskanie wysokiej jednorodności i dyspersji fazy aktywnej oraz daje możliwość sterowania strukturą i morfologią otrzymanych cząstek składnika aktywnego [78]. CVD posiada też kilka wad. Jednymi z najistotniejszych są potrzeba użycia specjalistycznego sprzętu oraz wysokiej czystości prekursorów metali – nierzadko silnie toksycznych – które odznaczają się wysoką prężnością par [78]. W przypadku wykorzystania tej metody do preparatyki katalizatorów złotych jako źródło fazy aktywnej wykorzystuje się głównie metaloorganiczny kompleks o wzorze  $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ , gdzie acac oznacza jon acetyloacetonianowy [91,92].

### 3.1.5. Grafting

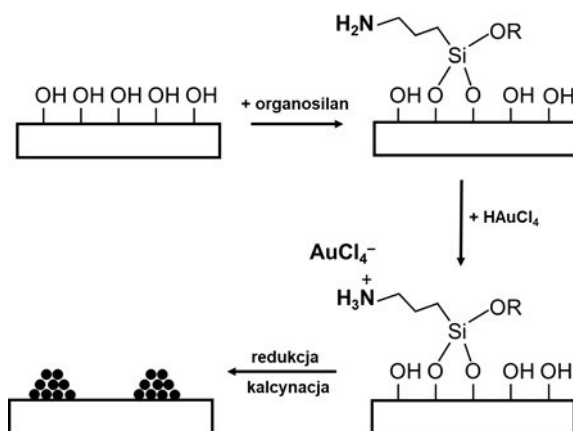
Bardzo efektywną metodą wprowadzania fazy złotej na nośniki zawierające dużą liczbę powierzchniowych grup hydroksylowych jest grafting [9,93]. Metoda ta polega na zaszczepieniu (grafting) na powierzchni nośnika (np. zeolitu) funkcjonalizatora, który zawiera grupy funkcyjne zdolne do efektywnego oddziaływania z prekursorem złota. Przykładem takich funkcjonalizatorów mogą być organosilany (Rysunek 7) zawierające krótki łańcuch węglowodorowy zakończony grupą aminową (np. (3-aminopropyl)trimetoksy~~l~~ilan, APTMS) lub tiolową (np. (3-merkaptopropyl)trimetoksy~~l~~ilan, MPTMS). Proces zaszczepiania organosilanów na powierzchni danego materiału prowadzi się na ogół w warunkach bezwodnych, ogrzewając (przez kilka/kilkanaście godzin) pod chłodnicą zwrotną mieszaninę zawierającą modyfikowany materiał, odpowiedni organosilan i rozpuszczalnik organiczny (najczęściej toluen) [94].



Rysunek 7. Struktura oraz akronimy organosilanów powszechnie stosowanych podczas graftingu  
 Figure 7. Structure and acronyms of organosilanes commonly used in grafting method

Modyfikowany organosilanem nośnik traktuje się roztworem prekursora złota (np. kwasem tetrachlorozłotowym,  $\text{HAuCl}_4$ ). Prekursor złota oddziałuje z grupami

funkcyjnymi organosilanu, adsorbując się na powierzchni nośnika. Po etapie adsorpcji prekursora złota następuje etap redukcji (np. borowodorkiem sodu) połączony z ewentualną obróbką termiczną (kalcynacja), mającą na celu usunięcie organicznego modyfikatora. Na Rysunku 8 w schematyczny sposób przedstawiono kolejne etapy procedury wprowadzania fazy złotowej na nośnik (np. zeolity) metodą graftingu.



Rysunek 8. Kolejne etapy procedury osadzania fazy złotowej na nośniku zeolitym metodą graftingu  
Figure 8. Successive stages of gold phase deposition on a zeolite support via the grafting method

Metodę graftingu zastosowali m. in. Wojtaszek-Gurdak i współautorzy [95] do wprowadzania fazy złotowej do zeolitów. Zeolit MCM-22 oraz jego podpórkowany odpowiednik MCM-22-pil początkowo funkcjonalizowano z wykorzystaniem APTMS w celu zaszczerpienia na powierzchni zeolitu grup funkcyjnych zdolnych do zakotwiczenia prekursora złota. Zakotwiczony prekursor złota ( $\text{HAuCl}_4$ ) zredukowano następnie z wykorzystaniem borowodorku sodu ( $\text{NaBH}_4$ ), aby uzyskać metaliczne cząstki Au. Otrzymany materiał suszono i kalcynowano w  $500^\circ\text{C}$  przez 4 h w celu usunięcia funkcjonalizatora. Technika ta charakteryzowała się wysoką efektywnością wprowadzenia fazy metalicznej, ponieważ osiągnięto zakładaną wartość 1,0 % wag. Au. Autorzy tłumaczyli to zjawisko obecnością silnego oddziaływania pomiędzy jonami  $\text{AuCl}_4^-$  a obdarzonymi ładunkiem dodatnim grupami  $-\text{NH}_3^+$  (grupy powstałe z grup aminowych funkcjonalizatora). Wyniki badań XRD, TEM i XPS przeprowadzonych przez autorów wykazały, że na powierzchni Au-MCM-22 oraz Au-MCM-22-pil znajdują się niewielkie metaliczne

cząstki złota (o rozmiarach 2 – 4 nm) obdarzone cząstkowym ładunkiem ujemnym ( $\text{Au}^0$ )<sup>δ-</sup>. Tę samą technikę zastosowano w nanoszeniu złota na formę protonową zeolitu Beta (HBeta) i uzyskano jednolitą dystrybucję małych nanocząstek złota (~6 nm) [88].

### 3.1.6. Podsumowanie post-syntezy metod modyfikacji zeolitów złotem

W Tabeli 2 zebrano najważniejsze dane dotyczące post-syntezy metod modyfikacji zeolitów złotem, które opisane zostały w Rozdziałach 3.1.1 – 3.1.5.

Tabela 2. Charakterystyka wybranych metod osadzania złota na zeolitach  
Table 2. Characterization of selected methods of gold deposition onto zeolites

Nazwa metody	Charakterystyka metody	Odnosiniki literaturowe
Impregnacja (ang. <i>impregnation</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prosta metoda</li> <li>• Pewność wprowadzenia założonej ilości fazy metalicznej (brak strat prekursora)</li> <li>• Otrzymane cząstki złota zwykle mają duże rozmiary</li> <li>• Lokalizacja Au NPs głównie na zewnętrznej powierzchni zeolitu</li> </ul>	[88,96,97]
Wymiana jonowa (ang. <i>ion exchange</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prosta metoda, typowa dla zeolitów</li> <li>• Ograniczona ilość wprowadzonego złota uwarunkowana zdolnością jonowymienną zeolitu</li> <li>• Zwykle małe rozmiary uzyskanych Au NPs</li> <li>• Lokalizacja Au NPs w porach zeolitu i na jego powierzchni</li> </ul>	[83,84,88,98]
Osadzanie-redukcja (ang. <i>deposition-reduction</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proces dwuetapowy: adsorpcja prekursora na powierzchni nośnika i dalsza redukcja wodorem lub <math>\text{NaBH}_4</math> (lub innym czynnikiem redukującym)</li> <li>• Redukcja <math>\text{NaBH}_4</math> prowadzi do dodatkowej modyfikacji zeolitu jonami sodu (zmiana kwasowości nośnika)</li> <li>• Wielkość cząstek złota uzależniona od warunków prowadzenia syntezy</li> </ul>	[88,99,100]
Osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>chemical vapour deposition</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metoda wymagająca specjalistycznego sprzętu</li> <li>• Konieczność zastosowania prekursora spośród wąskiej grupy związków złota o dużej lotności</li> <li>• Możliwość uzyskania bardzo dużej dyspersji AuNPs i jednorodności osadzenia Au</li> </ul>	[91,92]
Grafting	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metoda dwuetapowa: 1) zakotwiczenie funkcjonalizatora (amino- lub merkaptoorganosilanu); 2) osadzanie Au na uprzednio zmodyfikowanym nośniku</li> <li>• Ilość wprowadzonego złota uwarunkowana liczbą hydroksyli biorących udział w zakotwiczeniu funkcjonalizatora</li> <li>• Możliwość uzyskania dużej dyspersji Au NPs</li> <li>• Lokalizacja Au w porach zeolitu i na jego powierzchni (uwarunkowana lokalizacją hydroksyli biorących udział w zakotwiczeniu funkcjonalizatora)</li> </ul>	[88,93,101]



### 3.1.7. Wprowadzanie złota do struktury zeolitu na etapie jego syntezy

Powyższe przykłady dotyczyły metod nanoszenia złota na powierzchnię uprzednio otrzymanego zeolitu (metody post-syntezy). Inne podejście zaproponowali K. Højholt i współautorzy [102]. W swojej pracy opisali oni metodę syntezy katalizatorów złotych, polegającą na wprowadzeniu uprzednio przygotowanych nanocząstek złota do żelu krzemionkowego, który następnie poddawano krystalizacji w warunkach hydrotermalnych. W ten sposób uzyskano materiał zawierający cząstki złota o odmiennej charakterystyce – klastry o rozmiarach ok. 1–2 nm uwięzione w mikroporowatej strukturze silikalitu-1 (analog zeolitu o strukturze typu MFI, niezawierający w swojej strukturze atomów glinu) oraz aglomeraty Au o większych rozmiarach znajdujące się na zewnętrznej powierzchni nośnika. Otrzymany materiał oznaczono jako I-Au@MFI, a jego zastosowanie w katalicznym utlenianiu aldehydów aromatycznych opisano w Rozdziale 3.2.

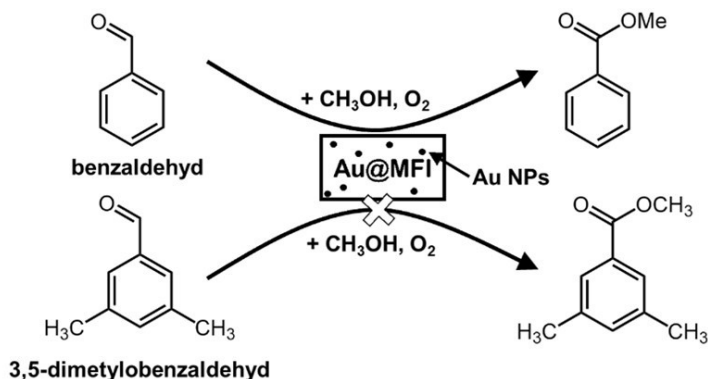
Innym przykładem takiego podejścia może być praca Liu i współpracowników [77], w której autorzy opisali preparatykę katalizatorów zawierających niewielkie klastry złota zlokalizowane w strukturze zeolitu MCM-22. W pierwszym etapie otrzymano koloidalny roztwór klastrów złota w dimetyloformamidzie. Następnie prekursor zeolitu MCM-22 o strukturze warstwowej traktowano roztworem surfaktantu (tzw. pęcznienie; ang. *swelling*), co doprowadziło do rozsunęcia warstw zeolitowych. Do tak uzyskanej mieszaniny dodano uprzednio przygotowany roztwór Au NPs. W ten sposób klastry złota zlokalizowały się w sąsiedztwie surfaktantu, w przestrzeniach między warstwami zeolitowymi. Ostatnim etapem była kalcynacja, mająca na celu usunięcie organicznych modyfikatorów i przekształcenie dwuwymiarowej struktury prekursora w trójwymiarowy zeolit MCM-22. W otrzymanej strukturze uwięzione były jednorodne klastry złota o rozmiarach < 2 nm.

## 3.2. ZASTOSOWANIA KATALIZATORÓW ZŁOTOWYCH OSADZONYCH NA ZEOLITACH

Jak wcześniej wspomniano w Rozdziale 1.2, liczba artykułów naukowych dotyczących tematyki katalizy na złocie z roku na rok nieustannie wzrasta. Efektem tego jest stale zwiększająca się liczba kolejnych potencjalnych zastosowaniach heterogenicznych katalizatorów złotych w różnych procesach, innych niż te znane już od czasów pionierskich badań Haruty i Hutchingsa (tj. utlenianie CO, hydrochlorowanie acetyleny). W 1998 r. Prati i Rossi [51] wykazali, że katalizatory złote osadzone na nośnikach węglowych są aktywne w selektywnym utlenianiu alkoholi wielowodorotlenowych w fazie ciekłej. Od tamtej pory badacze poświęcili

wiele uwagi zastosowaniu katalizatorów złotych w procesach selektywnego utleniania alkoholi w fazie ciekłej. Jako nośniki katalizatorów adresowanych do tego typu procesów wykorzystano również zeolity. Literatura dostarcza przykładów na zastosowanie heterogenicznych katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach w procesie utleniania alkoholu benzyłowego [103], glicerolu [104], etanolu [105] czy metanolu [95]. Udokumentowano także zastosowanie tego typu układów w katalitycznych procesach utleniania produktów przeróbki biomasy takich jak glukoza [101,106] czy 5-(hydroksymetylo)furfural (HMF) [107]. Znane są również przykłady (mniej liczne) zastosowania katalizatorów złotych na osnowie zeolitów w procesach selektywnej redukcji (np. nitrofenoli [108]), w reakcji epoksydowania propylenu [109] czy w syntezie nadtlenu wodoru z pierwiastków [82]. Poniżej opisano bardziej szczegółowo zaczerpnięte z literatury wybrane przykłady zastosowania układów typu Au/zeolit w różnych procesach katalitycznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów selektywnego utleniania. Znajdująca się na końcu rozdziału Tabela 3 stanowi podsumowanie opisanych przykładów.

W Rozdziale 3.1.6. przywołano pracę Højholt i współpracowników [102], w której opisano metodę syntezy I-Au@MFI. Autorzy tej pracy wykazali, że katalizator I-Au@MFI był aktywny w reakcji utleniania benzaldehydu tlenem w obecności metanolu i metanolanu sodu, której finalnym produktem jest benzoesan metylu. Jednocześnie udokumentowano, że ten sam materiał był nieaktywny w procesie utleniania 3,5-dimetylobenzaldehydu w analogicznych warunkach. Zjawisko to powiązano z kształtoselektywnym działaniem matrycy zeolitowej. Rozbudowane sterycznie cząsteczki 3,5-dimetylobenzaldehydu były zbyt duże by swobodnie penetrować mikropory zeolitu, w których znajdowały się wysoce aktywne w tej reakcji klastry złota o rozmiarach 1 – 3 nm (Rysunek 9). Aby wykazać, że obecność tych niewielkich cząstek złota pełni kluczową rolę w zapewnieniu wysokiej aktywności katalitycznej, przeprowadzono doświadczenie, polegające na traktowaniu I-Au@MFI wodą królewską, mające na celu selektywne usunięcie cząstek złota znajdujących się na zewnętrznej powierzchni tego katalizatora. Otrzymano materiał, który oznaczono symbolem II-Au@MFI. Skuteczność selektywnego usunięcia Au NPs z zewnętrznej powierzchni nośnika potwierdzono dzięki zastosowaniu techniki TEM. Wykazano, że pomimo tego, iż zawartość złota w II-Au@MFI była ok. 80% mniejsza niż w I-Au@MFI, nie spowodowało to znacznej zmiany aktywności i selektywności tego pierwszego materiału w procesie utleniania benzaldehydu oraz 3,5-dimetylobenzaldehydu. Stwierdzono zatem, że kluczową rolę w reakcji utleniania aldehydu tlenem cząsteczkowym ogrywały nanocząstki złota o średnicy < 3 nm, uwięzione w sieci krystalicznej zeolitu.



Rysunek 9. Kształtoselektywne utlenianie aromatycznych aldehydów w obecności katalizatorów Au@MFI. Przygotowano na podstawie pracy [102]

Figure 9. Size-selective oxidation of aromatic aldehydes in the presence of Au@MFI catalysts. Based on [102]

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się katalitycznemu utlenianiu glukozy, która jest jednym z najpowszechniejszych produktów przeróbki biomasy [110]. Glukoza może zostać przekształcona w szeroką gamę cennych związków chemicznych, takich jak kwasy cukrowe (np. glukonowy, glukuronowy), które znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Wielu badaczy skupia swoją uwagę na procesach utleniania glukozy prowadzonych bez dodatku zasady (ang. *base-free glucose oxidation*). Takie podejście umożliwia uzyskanie produktów w formie kwasów zamiast soli. Ponadto, wykorzystanie katalizatorów heterogenicznych stwarza możliwość łatwego ich wyizolowania z mieszaniny poreakcyjnej i ponownego wykorzystania w kolejnych cyklach utleniania. Wolska i współpracownicy w pracy [106] opisali syntezę serii katalizatorów złotych osadzonych na komercyjnym zeolicie Beta otrzymanych różnymi metodami (wymiana jonowa (IE), impregnacja (IM), osadzanie-redukcja (DR) oraz grafting z wykorzystaniem APTMS (AP)). Katalizatory te przetestowano, celem oceny ich aktywności i selektywności, w procesie utleniania glukozy tlenem, bez użycia zasady. Wyniki uzyskane w tej pracy wykazały, że dobór metody preparatyki ma istotny wpływ na właściwości otrzymanych materiałów takie jak: zawartość złota oraz rozmiary Au NPs, liczba centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, a w konsekwencji – aktywność i selektywność w procesie utleniania glukozy. Rozmiary cząstek złota obecnych w badanych materiałach zwiększały się w następującym szeregu Au-HBeta(AP) < Au-Beta(IE) < Au-HBta(DR) < Au-HBeta(IM). Udokumentowano, że stopień przereagowania glukozy w procesie jej utleniania tlenem cząsteczkowym zwiększał się wraz ze zmniejszaniem rozmiarów nanocząstek złota. Najwyższą konwersję

glukozy (91%) i niemal całkowitą selektywność do kwasu glukonowego po 2 h reakcji odnotowano w przypadku Au-HBeta(AP). Aktywność katalizatora Au-HBeta(IM) w tych samych warunkach była znikoma (6% konwersji glukozy po 2 h reakcji). Odnotowano również, że optymalną wartością TOF (wyrażoną jako liczba moli cząsteczek glukozy, które przereagowały w trakcie 2 h reakcji w przeliczeniu na 1 mol atomów złota zlokalizowanych na zewnętrznej powierzchni nanocząstek, ang. *turnover frequency*) charakteryzował się katalizator Au-Beta(IE), w którym obecne były cząstki złota o średnicy ok. 24 nm. Ponadto, autorzy postulowali, że centra kwasowe Brønsteda nośnika zeolitowego brały udział w aktywowaniu grupy karbonylowej cząsteczki glukozy, zwiększając efektywność utleniania tego cukru do kwasu glukonowego.

W Rozdziale 3.1.5 opisano katalizator otrzymany przez osadzenie złota na podpórkowanym zeolicie MCM-22 (Au-MCM-22-pil), który przetestowano w procesie utleniania metanolu w fazie gazowej [95]. Odznaczał się on zdecydowanie wyższą aktywnością w tej reakcji w porównaniu do materiału Au-MCM-22 (konwersja MeOH: 94 % vs 39 % w temperaturze 100°C). Ponadto Au-MCM-22-pil wykazywał wysoką selektywność do mrówczanu metylu (HCOOCH<sub>3</sub>), podczas gdy w reakcji z wykorzystaniem Au-MCM-22 powstawał głównie eter dimetylowy (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>). Według autorów przyczyną takiego stanu rzeczy był fakt, że na powierzchni niepodpórkowanego Au-MCM-22 dominującą rolę odgrywały centra kwasowe, na których łatwo tworzy się eter; z kolei Au-MCM-22-pil działał jako katalizator bifunkcyjny, w którym istotną funkcję pełniły zarówno centra kwasowe jak i centra redoksove, których obecność miała kluczowe znaczenie w selektywnym utlenieniu metanolu do mrówczanu metylu.

Cai i współautorzy [107] opisali procedurę otrzymywania katalizatora Au/HY zawierającego nanocząstki złota o średnicy < 2 nm zlokalizowane w mikroporowatej strukturze formy protonowej zeolitu Y (HY). Do jego syntezy wykorzystano metodę osadzania-redukcji. Autorzy podkreślili, że struktura zeolitu HY (charakteryzująca się obecnością komór o średnicy ok. 1,2 nm) pełniła kluczową rolę w zapewnieniu niewielkich rozmiarów cząstek złota i zapobieganiu ich aglomeracji. Zbadano aktywność Au/HY w procesie selektywnego utleniania 5-(hydroksymetylo)furfuralu (HMF), który jest produktem przeróbki biomasy (produkt dehydratacji fruktozy). Pożądanym produktem utleniania tego związku jest kwas furano-2,5-dikarboksyłowy (FDCA). FDCA zaliczony został do grupy dwunastu najbardziej obiecujących związków pochodzenia roślinnego adresowanych do syntezy materiałów polimerowych, w tym poliuretanów, poliamidów i poliestrów [111]. W omawianej pracy wykazano, że katalizator złotowy Au/HY wykazuje wysoką aktywność w procesie utleniania HMF tlenem cząsteczkowym (konwersja HMF > 99% po 6 godzinach reakcji). Aktywność

Au/HY w tej reakcji była porównywalna z aktywnością układów zawierających Au NPs osadzone na nośnikach tlenkowych ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Autorzy jednak podkreślili, że Au/HY charakteryzuje się znacząco wyższą selektywnością w kierunku tworzenia FDCA (> 99%) od wspomnianych układów bazujących na nośnikach tlenkowych. Warto podkreślić, że Au/HY był stabilny w czasie 4 kolejnych cykli reakcji, a rozmiary nanocząstek złota nie uległy zmianie.

Zeolity modyfikowane złotem wykorzystywano także jako fotokatalizatory [103,112,113]. Zhang i współautorzy w pracy [103] opisali syntezę katalizatorów złotych osadzonych na różnych zeolitach m.in. A, Y, Beta, TS-1 czy ZSM-5 oraz badali ich aktywność w procesie utleniania alkoholu benzyłowego w fazie ciekłej z wykorzystaniem tlenu jako utleniacza. Gdy reakcję prowadzono w obecności światła (jako źródło światła używano lampy halogenowej o mocy 500 W), dla każdego katalizatora obserwowano istotny wzrost aktywności i selektywności w stosunku do reakcji biegnącej w ciemności, co dowodziło, że kluczową rolę w tym procesie pełniły nanocząstki złota obecne na powierzchni katalizatorów, wykazujące zdolność do absorpcji światła z zakresu światła widzialnego wskutek zjawiska LSPR. Autorzy podkreślili też istotną rolę nośników zeolitowych w adsorpcji cząsteczek alkoholu. W innej pracy Zhang i współautorzy [112] badali aktywność katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach MZSM-5 (gdzie  $M = \text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) w procesie acetalizacji benzaldehydu 1-pentanolom wspomaganą światłem widzialnym ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ). Wyniki przeprowadzonych badań wskazywały, że obecność złota przyczyniła się do wzrostu aktywności katalizatorów zeolitowych pod wpływem światła. Autorzy postulowali, że plazmonowe nanocząstki złota w wyniku oddziaływania ze światłem generowały w swoim sąsiedztwie silne pola elektryczne (wspomniany wcześniej efekt ENFE), które następnie intensyfikowały pola elektrostatyczne, których źródłem były pozasieciowe kationy  $M^{x+}$  (PEF – ang. *polarised electrostatic fields*). Działanie wzmocnionych pól elektrostatycznych na cząsteczki benzaldehydu prowadziło do aktywacji grup karbonyłowych poprzez zwiększenie polaryzacji wiązania  $\text{C}=\text{O}$ , co w konsekwencji skutkowało większą efektywnością procesu acetalizacji.

Tabela 3. Wybrane zastosowania katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach  
Table 3. Selected applications of zeolite-supported gold catalysts

Typ reakcji katalitycznej	Typ struktury nośnika zeolitowego	Komentarz	Odnosnik literaturowy
Selektywne utlenianie aldehydów aromatycznych	silikalit-1 (MFI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Katalizatory zawierające niewielkie cząstki złota uwieszone w strukturze zeolitu MFI (Au@MFI)</li> <li>Selektywne utlenianie benzaldehydu do benzoesanu metylu, znikoma</li> </ul>	[102]

Selektywne utlenianie aldehydów aromatycznych	silikalit-1 (MFI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aktywność katalityczna w przypadku 3,5-dimetylobenzaldehydu.</li> <li>• Kształtoselektywne działanie matrycy zeolitowej</li> <li>• Za aktywność katalityczną odpowiedzialne nanocząstki złota o rozmiarach 1 – 3 nm</li> </ul>	[102]
Utlenianie glukozy	Beta	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seria katalizatorów złotych osadzonych na zeolicie Beta otrzymana z wykorzystaniem czterech różnych metod syntezy (impregnacja, wymiana jonowa, osadzanie-redukcja, grafting)</li> <li>• Rozmiary cząstek złota silnie uzależnione od doboru metody modyfikacji zeolitu</li> <li>• Katalizatory przetestowano w utlenianiu glukozy tlenem cząsteczkowym, bez dodatku zasady (ang. <i>base-free glucose oxidation</i>).</li> <li>• Najwyższa konwersja po dwóch godzinach reakcji dla katalizatora otrzymanego metodą graftingu (Au-HBeta(AP)); najniższa – dla katalizatora otrzymanego na drodze impregnacji (Au-HBeta(IM)).</li> <li>• Najwyższa wartość TOF – katalizator otrzymany metodą wymiany jonowej (Au-Beta(IE)).</li> </ul>	[106]
Utlenianie metanolu w fazie gazowej	MCM-22	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Katalizatory złote zawierające niewielkie, jednorodne cząstki złota o rozmiarach 2 – 4 nm</li> <li>• Katalizator otrzymany przez osadzenie złota na podpórkowanym zeolicie MCM-22 (Au-MCM-22-pil) odznaczał się wysoką aktywnością i selektywnością w utlenianiu metanolu do mrówczanu metylu.</li> <li>• Wysoka selektywność do mrówczanu metylu wynika z faktu, że w reakcji brały udział zarówno centra kwasowe jak i redoksove na powierzchni Au-MCM-22-pil</li> </ul>	[95]
Utlenianie 5-(hydroksymetylo)-furfuralu (HMF)	HY	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Katalizator Au/HY charakteryzujący się obecnością niewielkich cząstek złota o rozmiarach &lt; 2 nm zlokalizowanych w komorach zeolitu HY.</li> <li>• Mikroporowata struktura zeolitu HY i obecność komór o ściśle zdefiniowanych rozmiarach pozwoliła na uzyskanie cząstek złota o niewielkich rozmiarach.</li> <li>• Katalizator wykazywał znaczną aktywność (&gt; 99%) i selektywność (&gt; 99%) oraz stabilność w procesie utleniania HMF do FDCA tlenem cząsteczkowym</li> </ul>	[107]

Utlenianie alkoholu benzyłowego	A, Y, Beta, TS-1, ZSM-5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seria katalizatorów złotych osadzonych na nośnikach zeolitowych o różnorodnych strukturach. Średnie rozmiary cząstek złota zawierały się w przedziale 8 – 14 nm.</li> <li>• Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego do benzaldehydu w obecności światła widzialnego (400 – 800 nm). Wysoka selektywność do benzaldehydu (&gt; 99%). Najwyższa aktywność dla zeolitu Au/Y.</li> <li>• Działanie fotokatalityczne powiązane z efektem LSPR nanocząstek złota.</li> </ul>	[103]
Acetalizacja benzaldehydu 1-pentanolom	M-ZSM-5 (gdzie M = H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seria katalizatorów złotych osadzonych na zeolitach typu ZSM-5 posiadających różne kationy pozasieciowe</li> <li>• Proces katalitycznej acetalizacji benzaldehydu 1-pentanolom prowadzono w obecności światła widzialnego (proces fotokatalityczny)</li> <li>• Absorpcja światła widzialnego przez plazmonowe nanocząstki złota przyczyniła się do wzrostu polaryzacji wiązania C=O w cząsteczce benzaldehydu, a w konsekwencji do zwiększenia efektywności procesu acetalizacji.</li> </ul>	[112]

## UWAGI KOŃCOWE

Nieustanny rozwój katalizy na złocie trwa od czterech dekad, a zainteresowanie tą tematyką badawczą stale wzrasta. Każdego roku zwiększa się liczba doniesień literaturowych dotyczących właściwości heterogenicznych katalizatorów złotych. Jedną z grup materiałów wykorzystywanych jako nośniki fazy złotej są zeolity. Wiele zalet wynikających z ich struktury – takich jak stabilność termiczna, obecność centrów kwasowo-zasadowych oraz obecność systemu mikroporów o ściśle zdefiniowanych rozmiarach – przykuło uwagę badaczy. W najbliższych latach prawdopodobnie przybywać będzie doniesień literaturowych o wykorzystaniu tego typu układów w procesach selektywnego utleniania związków organicznych, np. produktów przerobu biomasy.

## PODZIĘKOWANIE

Dziękuję Ministerstwu Edukacji i Nauki za wsparcie finansowe w ramach projektu „Diamentowy Grant” o numerze rejestracyjnym DI2018 002248.

Pragnę podziękować Pani Profesor Marii Ziółek za cenne wskazówki i uwagi merytoryczne. Dziękuję również Panu Doktorowi Łukaszowi Wolskiemu za owocne dyskusje.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.T. Sienko, R.A. Plane, *Chemia. Podstawy i własności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [2] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition*, 2016.
- [3] K.H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne Kompendium Chemii*, PWN, Warszawa, 2007.
- [4] C.W. Corti, R. Holliday, *Gold Science and Application*, 2010.
- [5] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2017.
- [6] R.W. Schmutzler, H. Hoshino, R. Fischer, F. Hensel, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 1976, **80**, 107.
- [7] A. Świdarska-Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, *Świat Nanocząstek*, PWN, Warszawa, 2016.
- [8] T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 464.
- [9] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, Londyn, 2006.
- [10] A. Taketoshi, M. Haruta, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 380.
- [11] S. Peiris, J. McMurtrie, H.Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 320.
- [12] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragò, M.A. Iati, *J. Phys. Condens. Matter*, 2017, **29**, 203002.
- [13] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, Z. Li, *Comput. Mater.*, 2019, **5**, 45.
- [14] E. Petryayeva, U.J. Krull, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **706**, 8.
- [15] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 911.
- [16] P. Atkins, J. de Paula, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2016.
- [17] G.B. Sigal, M. Mrksich, G.M. Whitesides, *Langmuir*, 1997, **13**, 2749.
- [18] J. Zhao, S.C. Nguyen, R. Ye, B. Ye, H. Weller, A.P. Alivisatos, F.D. Toste, *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 482.
- [19] S.K. Cushing, J. Li, F. Meng, T.R. Senty, S. Suri, M. Zhi, M. Li, A.D. Bristow, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15033.
- [20] S. Alex, A. Tiwari, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**, 1869.
- [21] P.N. Njoki, I.I.S. Lim, D. Mott, H.Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C. J. Zhong, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14664.
- [22] E. Hamidi-Asl, F. Dardenne, S. Pilehvar, R. Blust, K. De Wael, *Chemosensors*, 2016, **4**, 1.
- [23] P. García Calavia, G. Bruce, L. Pérez-García, D.A. Russell, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018, **17**, 1534.
- [24] M. Liu, S. Yu, L. an Hou, X. Hu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, **30**, 9087.
- [25] J. Lee, H.S. Shim, M. Lee, J.K. Song, D. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2840.
- [26] C. Wang, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7188.
- [27] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.*, 2011, **41**, 319.
- [28] M. Chen, D.W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1860.
- [29] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006, **45**, 7896.
- [30] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, **13**, 444.
- [31] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405.
- [32] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 1989, **115**, 301.



- [33] G.J. Hutchings, *J. Catal.*, 1985, **295**, 292.
- [34] G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 2005, **100**, 55.
- [35] M. Haruta, *Nature*, 2005, **437**, 1098.
- [36] P. Johnston, N. Carthey, G.J. Hutchings, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14548.
- [37] K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1975, **4**, 219.
- [38] G.J. Hutchings, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 1095.
- [39] B. Nkosi, N.J. Coville, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 71.
- [40] B. Nkosi, N.J. Coville, G.J. Hutchings, M.D. Adams, J. Friedl, F.E. Wagner, *J. Catal.*, 1991, **128**, 366.
- [41] A.S. Sharma, H. Kaur, D. Shah, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 28688.
- [42] X.Y. Liu, A. Wang, T. Zhang, C.-Y. Mou, *Nano Today*, 2013, **8**, 403.
- [43] L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziolek, *J. Catal.*, 2017, **354**, 100.
- [44] L. Wolski, A. Walkowiak, M. Ziolek, *Catal. Today*, 2019, **333**, 54.
- [45] X. Liu, M.H. Liu, Y.C. Luo, C.Y. Mou, S.D. Lin, H. Cheng, J.M. Chen, J.F. Lee, T.S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10251.
- [46] Q. Fu, T. Wagner, *Surf. Sci. Rep.*, 2007, **62**, 431.
- [47] D.W. Goodman, *Catal. Letters*, 2005, **99**, 1.
- [48] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 917.
- [49] P. Johnston, N. Carthey, G.J. Hutchings, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14548.
- [50] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Letters*, 2001, **77**, 87.
- [51] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 1998, **176**, 552.
- [52] L.Q. Nguyen, C. Salim, H. Hinode, *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **96**, 299.
- [53] E. Tebandeke, C. Coman, K. Guillois, G. Canning, E. Ataman, J. Knudsen, L.R. Wallenberg, H. Ssekaalo, J. Schnadt, O. F. Wendt, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1586.
- [54] J. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. Carley, A. Herzing, C. Kiely, G. Hutchings, *J. Catal.*, 2005, **236**, 69.
- [55] S. Carrettin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 2242.
- [56] A. Villa, N. Dimitratos, C.E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, G.J. Hutchings, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1403.
- [57] S. Guo, Q. Fang, Z. Li, J. Zhang, J. Zhang, G. Li, *Nanoscale*, 2019, **11**, 1326.
- [58] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, 2001.
- [59] M. Ziólek, I. Nowak, *Kataliza heterogeniczna. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1999.
- [60] R. Szostak, *Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification*, Springer US, Nowy Jork, 1989.
- [61] F.A. Mumpton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, **96**, 3463.
- [62] [www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org), dostęp z dnia 28.08.2021
- [63] J.D. Sherman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, **96**, 3471.
- [64] D.M. Flanagan, *Mineral Commodity Summaries 2019*, 2019, vol. 3.
- [65] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.*, 2010, **156**, 11.
- [66] P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, *Wiadomości Chem.*, 2011, **65**, 427.
- [67] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2158.
- [68] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5963.
- [69] R. Chaves Lima, L. Bieseki, P. Vinaches Melguizo, S.B. Castellã Pergher, *Environmentally Friendly Zeolites*, 2019.
- [70] A.W. Chester, E.G. Derouane, *Zeolite Characterization and Catalysis. A Tutorial*, 2010.
- [71] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Čejka, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 4807.

- [72] S. Mintova, J. Grand, V. Valchev, *Comptes Rendus Chim.*, 2016, **19**, 183.
- [73] X. Jia, W. Khan, Z. Wu, J. Choi, A. C.K. Yip, *Adv. Powder Technol.*, 2019, **30**, 467.
- [74] J. Rouquerol, D. Ravnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1739.
- [75] D. Coster, A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 6201.
- [76] J.P. Pariente, M. Sánchez-Sánchez, *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials*, 2018, vol. 178.
- [77] L. Liu, R. Arenal, D.M. Meira, A. Corma, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 1607.
- [78] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [79] N.M. Deraz, *J. Ind. Environ. Chem.*, 2018, **2**, 19.
- [80] J. Haber, J.H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1257.
- [81] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.
- [82] G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 2006, **114**, 369.
- [83] D. Guillemot, V.Y. Borovkov, V.B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, **93**, 3587.
- [84] T. Sanada, C. Murakami, K. Góra-Marek, K. Iida, N. Katada, K. Okumura, *Catalysts*, 2013, **3**, 599.
- [85] X. Liu, P. Mäki-Arvela, A. Aho, Z. Vajglova, V.M. Gun'ko, I. Heinmaa, N. Kumar, K. Er nen, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Molecules*, 2018, **23**, 1.
- [86] I. Manninger, Z. Zhan, X.L. Xu, Z. Paál, *J. Mol. Catal.*, 1991, **66**, 223.
- [87] B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. Wang, M. J. Kim, Z. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2506.
- [88] A. Walkowiak, L. Wolski, M. Ziolk, *Molecules*, 2020, **25**, 5781.
- [89] M. El-Roz, L. Lakiss, I. Telegeiev, O.I. Lebedev, P. Bazin, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valchev, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 17846.
- [90] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley, Singapur, 2007.
- [91] J.C. Fierro-Gonzalez, B.C. Gates, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16999.
- [92] J.C. Fierro-Gonzalez, B.G. Anderson, K. Ramesh, C.P. Vinod, J.W. Niemantsverdriet, B.C. Gates, *Catal. Letters*, 2005, **101**, 265.
- [93] X. Rao, M. Tatoulian, C. Guyon, S. Ognier, C. Chu, A. Abou Hassan, *Nanomaterials*, 2019, **9**, 1034.
- [94] K.K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007, **46**, 2879.
- [95] A. Wojtaszek-Gurdak, I. Sobczak, K. Grzelak, M. Ziolk, U. Hartfelder, J.A. van Bokhoven, *Mater. Res. Bull.*, 2016, **76**, 169.
- [96] I. Sobczak, M. Rydz, M. Ziolk, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 795.
- [97] I.H.A. El Maksod, A. Al-Shehri, S. Bawaked, M. Mokhtar, K. Narasimharao, *Mol. Catal.*, 2017, **441**, 140.
- [98] J. Chen, J. Lin, Y. Kang, W. Yu, C. Kuo, B. Wan, *Appl. Catal. A Gen.*, 2005, **291**, 162.
- [99] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, A. Tompos, V. Gurin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**, 1882.
- [100] E.R. León, E.L. Rodríguez, C.R. Beas, G. Plascencia-Villa, R.A.I. Palomares, *J. Nanomater.*, 2016, **2016**, 1.
- [101] A. Walkowiak, J. Wolska, A. Wojtaszek-Gurdak, I. Sobczak, L. Wolski, M. Ziolk *Materials* 2021, **14**, 5250.
- [102] K.T. Højholt, A.B. Laursen, S. Kegnaes, C.H. Christensen, *Top. Catal.*, 2011, **54**, 1026.
- [103] X. Zhang, X. Ke, H. Zhu, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 8048.

- [104] T. Lu, X. Fu, L. Zhou, Y. Su, X. Yang, L. Han, J. Wang, C. Song, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7274.
- [105] J. Mielby, J.O. Abildstrøm, F. Wang, T. Kasama, C. Weidenthaler, S. Keghnæs, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 12513.
- [106] J. Wolska, A. Walkowiak, I. Sobczak, L. Wolski, M. Ziolk, *Catal. Today* 2021, **382**, 48–60.
- [107] J. Cai, H. Ma, J. Zhang, Q. Song, Z. Du, Y. Huang, J. Xu, *Chem. - A Eur. J.*, 2013, **19**, 14215.
- [108] J. He, C. Lai, L. Qin, B. Li, S. Liu, L. Jiao, Y. Fu, D. Huang, L. Li, M. Zhang, X. Liu, H. Yi, L. Chen, Z. Li, *Chemosphere*, 2020, **256**, 127083.
- [109] Y. Liu, C. Zhao, B. Sun, H. Zhu, W. Xu, *Appl. Catal. A Gen.*, 2021, **624**, 118329.
- [110] R. Wojcieszak, C. Ferraz, J. Sha, S. Houda, L. Rossi, S. Paul, *Catalysts*, 2017, **7**, 352.
- [111] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539.
- [112] X. Zhang, X. Ke, A. Du, H. Zhu, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 1–6.
- [113] X. Zhang, A. Du, H. Zhu, J. Jia, J. Wang, X. Ke, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13893–13895.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 września 2021 r.

