

Joanna Gryboś, Jan Kaczmarczyk, Tomasz Mazur, Kamila Sobańska

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

## Metody charakterystyki katalizatorów. Część II: Badania właściwości powierzchni katalizatora

Celem artykułu jest zaprezentowanie obecnego stanu rozwoju metod badawczych, wybranych przez autorów jako najważniejszych dla rozwoju katalizy przemysłowej. W poprzedniej części pracy autorzy opisali metody badania struktury katalizatorów. Tutaj uwaga skupiona jest na właściwościach powierzchniowych katalizatora, co bezpośrednio decyduje o jego aktywności katalitycznej. Przedstawione zostaną metody oparte na badaniu drgań i rotacji na poziomie molekularnym (spektroskopia ramanowska – RS, spektroskopia w podczerwieni – IR) oraz badania aktywności katalitycznej (temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa – TPSR). Zaprezentowane metody spektroskopowe pozwalają na opis centrum aktywnego katalizatora, zarówno w formie nieaktywnej, jak i *in-situ*, w kontakcie powierzchni katalitycznej z reagentami. Dzięki TPSR możliwe jest scharakteryzowanie aktywności katalizatora oraz sprawdzenie wpływu różnych czynników (temperatura, obecność innych reagentów) na przebieg reakcji katalitycznej. Komplementarne użycie opisanych metod pozwala na kompleksowe poznanie budowy katalizatora – zarówno fazy objętościowej, jak i powierzchni, ze szczególnym uwzględnieniem centrum aktywnego – oraz mechanizmu reakcji katalitycznej, wraz z poznaniem produktów przejściowych i wpływu trucizn na etapy molekularne reakcji katalitycznej. Uzyskanie kompleksowej informacji pozwala na dalszą modyfikację katalizatora w zależności od warunków panujących w konkretnym przemysłowym układzie katalitycznym.

Słowa kluczowe: temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana.

### Methods of catalysts characterization. Part II: Surface properties of a catalyst

The aim of this article is to present the current state of progress of research methods, selected by the authors as the most important for development of industrial catalysis. In the previous part of this article, the authors described the methods used to study the structure of catalysts. In this part, the focus is on the surface properties of the catalyst, which directly determine its catalytic activity. The methods presented will be based on the studies of vibrations and rotations at the molecular level (Raman spectroscopy – RS, infrared spectroscopy – IR) and catalytic activity tests (temperature programmed surface reaction – TPSR). The described spectroscopic methods allow to describe the active center of the catalyst in both the inactive as well as *in-situ* forms, in contact with the catalytic surface with reagents. By means of TPSR it is possible to characterize the catalytic activity and check the influence of many factors (temperature, presence of other reagents) on the course of catalytic reaction. Complementary usage of the presented methods allows for comprehensive knowledge of catalytic material structure – both bulk and lattice, with special regard to the active center – and the catalytic reaction mechanism, including knowledge of intermediate products and the impact of poison on the molecular stages of the catalytic reaction. After obtaining such complex information it is possible to modify the catalyst, depending on the conditions present in a particular industrial catalytic installation.

Key words: temperature-programmed surface reaction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy.

### Wprowadzenie

Reaktywność katalizatora jest w sposób bezpośredni determinowana przez właściwości powierzchniowe krystalitów.

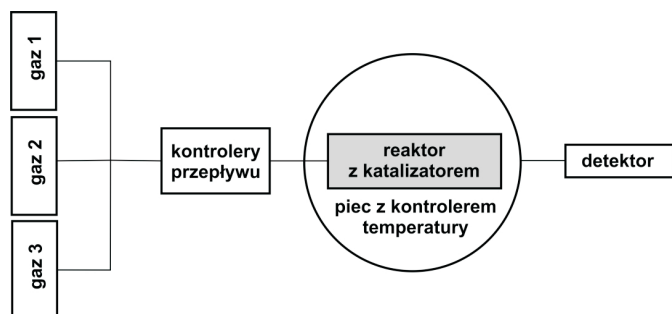
W zależności od kształtu i rozmiaru, ziarna katalizatora eksponują różne płaszczyzny krystalograficzne. Atomy

budujące te płaszczyzny mają charakterystyczne dla siebie właściwości, wynikające między innymi z obniżenia liczby koordynacyjnej, charakteru oddziaływań międzyatomowych czy lokalnej symetrii. Co więcej, zgodnie z podstawowym paradygmatem katalizy heterogenicznej, rola katalizatora polega na modyfikowaniu ścieżki reakcji chemicznej poprzez oddziaływanie powierzchni katalizatora z cząsteczkami substratów i produktów [1]. Stąd jednym z etapów reakcji z użyciem katalizatora w fazie stałej jest adsorpcja substratów lub produktów pośrednich na jego powierzchni. Dlatego w badaniach naukowych tak dużą uwagę poświęca się poprawnemu i dokładnemu zbadaniu powierzchni i charakterystyce procesów, jakie na niej zachodzą. W pierwszej części

artykułu przedstawiono metody obliczeń kwantowo-chemicznych, które – obok metod eksperymentalnych – umożliwiają charakterystykę struktury materiałów krystalicznych. Co ważniejsze, są one również wyjątkowo przydatne do opisu struktur powierzchni katalizatora. W tej części pracy autorzy skupili się na technikach eksperymentalnych: technice temperaturowo programowanej reakcji powierzchniowej oraz spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej. Pozwalają one, wychodząc poza samą strukturę powierzchni, uzyskać informacje o jej właściwościach chemicznych i zachowaniu w warunkach eksperymentalnych. Umożliwiają zdobycie komplementarnych informacji niezbędnych do pełnej charakterystyki katalizatora.

### Temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa (TPSR)

Termoprogramowana reakcja powierzchniowa (*Temperature-Programmed Surface Reaction* – TPSR) jest metodą używaną do pomiaru reaktywności katalizatora (temperatur jego pracy, uzyskanych konwersji substratów, otrzymywanych produktów reakcji katalitycznej) w przepływowym trybie pracy. Badanie reaktywności materiału katalitycznego przy użyciu metody TPSR polega na monitorowaniu zmian stężeń reagentów przepływających przez złożę katalizatora w trakcie jego ogrzewania (schemat aparatury przedstawiono na rysunku 1). W czasie badania próbkę katalizatora umieszcza się w reaktorze (zależnym od rodzaju badań) i ogrzewa według określonego programu temperaturowego [2]. Przez reaktor katalityczny przepuszczana jest w trybie ciągłym mieszanina reakcyjna, a stężenia gazów można obserwować przy użyciu różnorodnych metod: chromatografii [3], spektrometrii mas [4] czy spektroskopii w podczerwieni [5]. Na podstawie zarejestrowanego sygnału wyznacza się zależność konwersji substratu w funkcji temperatury.



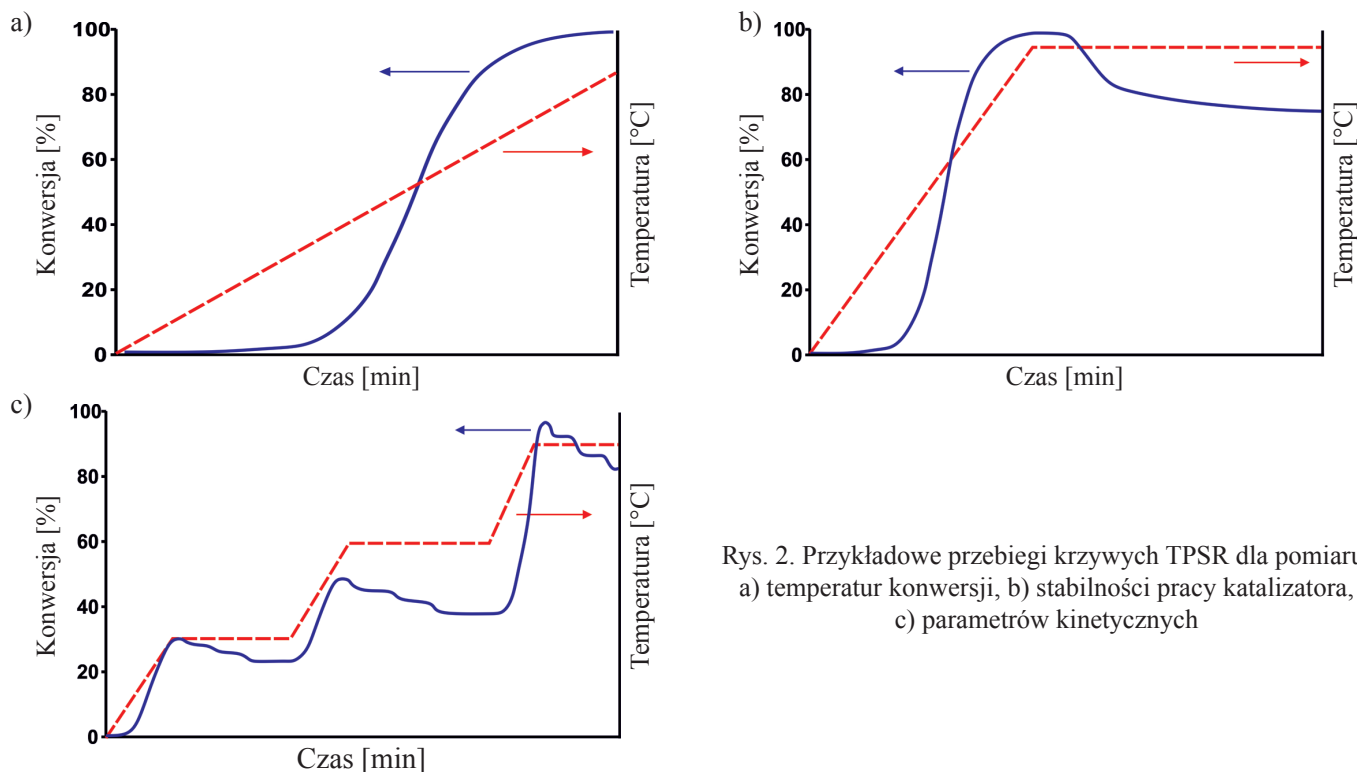
Rys. 1. Schemat użytej aparatury do badań termoprogramowanych [6]

Termoprogramowana reakcja powierzchniowa pozwala na charakterystykę materiału katalitycznego w aspekcie laboratoryjnym i aplikacyjnym. Porównuje się wyznaczone wielkości fizykochemiczne, takie jak: temperatura inicjacji

reakcji katalitycznej –  $T_{10\%}$ , temperatura połowicznej konwersji –  $T_{50\%}$ , temperatura całkowitej konwersji –  $T_{90\%}$  oraz stałe szybkości i energie aktywacji reakcji. Technologiczna ocena katalizatorów polega na porównaniu temperatur określonej konwersji lub porównaniu konwersji przy ustalonej temperaturze. Z kolei charakterystyka kinetyczna pozwala określić stałą szybkości reakcji w danej temperaturze oraz energię aktywacji procesu. Dane te, przez porównanie z odpowiednimi krzywymi modelowymi, służą do weryfikacji zakładanego modelu kinetycznego.

Główną zaletą metody TPSR jest możliwość uniezależnienia uzyskanych wyników od skali układu badawczego. Przy zachowaniu zbliżonych wartości liczb kryterialnych (charakteryzujących niezależne od skali reaktora parametry przepływu masy i ciepła oraz kinetyczne), wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej można wykorzystać do przewidywania właściwości układu w skali półprzemysłowej i przemysłowej [7]. W związku z możliwością modyfikacji stosowanego programu temperaturowego, używając tej samej aparatury badawczej, można scharakteryzować katalizator w różnych aspektach jego pracy, np.: temperatur konwersji (pomiar przy liniowym naroście temperatury i stałym przepływie reagentów), stabilności pracy katalizatora (pomiar izotermiczny przy stałym przepływie reagentów) lub parametrów kinetycznych (seria pomiarów izotermicznych przy zmiennych przepływach reagentów) – rysunek 2.

M. Rutkowska i zespół [8], w badaniach wspomnianych w części pierwszej artykułu, wykorzystują TPSR, aby zbadać wpływ temperatury kalcynacji (w zakresie 500–800°C) na reaktywność katalizatora opartego na strukturze zeolitów ZSM-5 i Y w reakcji rozkładu podtlenku azotu ( $N_2O$ ). Wprowadzenie kationów żelaza do kanałów zeolitu znacząco obniża temperatury charakterystycznych konwersji (50%, 90%) pracy katalizatora. Dotowany zeolit Y charakteryzuje się lepszymi



Rys. 2. Przykładowe przebiegi krzywych TPSR dla pomiaru: a) temperatur konwersji, b) stabilności pracy katalizatora, c) parametrów kinetycznych

parametrami katalitycznymi w porównaniu do ZSM-5, dlatego wykonano dla niego także test obciążeniowy w czasie ciągłej pracy przez 60 godzin. Po 45 godzinach pracy konwersja  $N_2O$  w temperaturze  $600^\circ C$  na zeolicie Fe-Y obniżyła się z 80% do 60% i nie uległa pogorszeniu aż do końca testu.

Podobne badania, z użyciem tlenku glinu jako nośnika katalitycznego, przedstawiono w artykule G. Giecko

i współpracowników [9]. Przeprowadzone testy katalityczne pokazały, że aktywność katalityczna układu  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  maleje w miarę zwiększania ilości tlenku żelaza naniesionego na nośnik oraz wzrostu temperatury kalcynacji układu. Niezależnie od temperatury kalcynacji, katalizator  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  wykazuje stabilną pracę katalityczną przez 120 godzin w temperaturze  $890^\circ C$ .

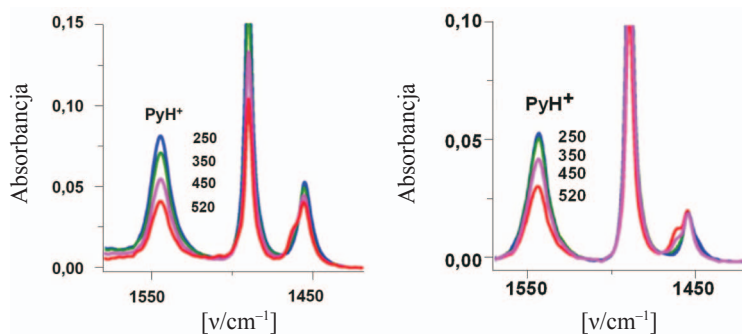
### Spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana

Do badań katalizatorów stosuje się metody bazujące na różnych zjawiskach fizycznych. Jednak najbardziej rozpowszechnione są techniki polegające na określeniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z badaną próbką, ogólnie nazywane spektroskopią. Należą do nich, opisana w pierwszej części pracy, spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz spektroskopia w podczerwieni (IR) i spektroskopia Ramana. Główną różnicą między tymi technikami jest rodzaj stosowanego promieniowania elektromagnetycznego i sposób jego wykorzystania.

Podczerwień jest to zakres promieniowania elektromagnetycznego od 780 nm do 1 mm [10, 11]. W praktyce najczęściej stosowany jest zakres od 2,5  $\mu m$  do 25  $\mu m$  (tzw. średnia podczerwień). Każdy rodzaj wiązań chemicznych charakteryzuje się określoną różnicą energii pomiędzy poziomami oscylacyjnymi. Dzięki temu, niezależnie od struktury całej cząsteczki, w czasie drgania konkretnego wiązania absorbowane jest promieniowanie o charakterystycznej

częstotliwości. Konsekwencją tego jest pojawienie się w widmie pasm charakterystycznych dla danych grup funkcyjnych, np. karbonylowej C=O czy hydroksylowej O–H. W związku z tym zakres średniej podczerwieni można podzielić na cztery obszary charakterystycznych pasm absorpcji:  $4000\div 2500\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym, wynikającym z obecności wiązań pojedynczych między atomami, np. C–H, N–H, O–H, S–H;  $2500\div 2000\text{ cm}^{-1}$  – drganiom rozciągającym wiązań potrójnych, np. C $\equiv$ C, C $\equiv$ N;  $2000\div 1500\text{ cm}^{-1}$  – drganiom rozciągającym wiązań podwójnych, np. C=O, C=C, C=N, natomiast poniżej  $1500\text{ cm}^{-1}$  jest to tzw. obszar daktyloskopowy (ang. *fingerprint region*) odpowiadający pasmom charakterystycznym dla danej cząsteczki. Zakres ten często jest wykorzystywany do identyfikacji badanej substancji przez porównanie jej widma z widmem związku wzorcowego. Techniki spektroskopii IR stosuje się również w badaniach produktów reakcji katalitycznych [12], a także w celu sprawdzenia wpływu przebiegu reakcji katalitycznej na zmiany stanu powierzchni katalizatora [13].

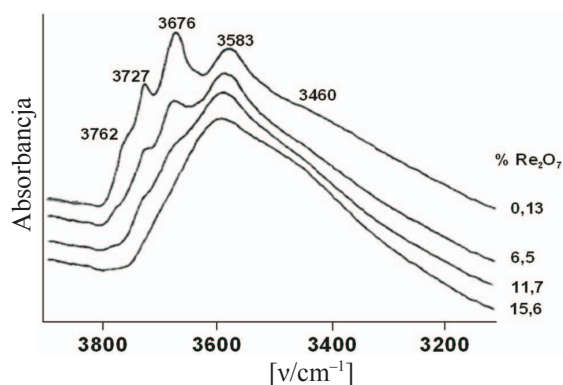
Spektroskopię IR wykorzystuje się zarówno do badania materiałów organicznych [14, 15, 16], jak i nieorganicznych [17]. Umożliwia ona rozróżnianie substancji składających się z takich samych atomów połączonych ze sobą w różny sposób, co pozwala na określenie ich struktury; jest to szczególnie istotne w przypadku rozróżniania izomerów węglowodorów. W przypadku związków kompleksowych w widmach obserwuje się pasma pochodzące od ligandów, co pozwala na określenie rodzaju połączeń między atomami i może dostarczyć informacji o gęstości elektronowej zlokalizowanej na atomie centralnym. Spektroskopia IR jest również szeroko stosowana do badania zeolitów. Wykorzystuje się ją do analizy centrów aktywnych, które decydują o zastosowaniach materiałów katalitycznych. Metoda ta pozwala wykryć obecność, a także rozróżnić centra kwasowe Brønsteda (tj. mostkowe grupy Si-(OH)-Al oraz grupy silanolowe Si-OH) od centrów Lewisa, np. pozasieciowe atomy glinu. Do tego celu wykorzystuje się tzw. cząsteczki sondy, które ulegają adsorpcji na badanym materiale. Takie addukty: cząsteczka sonda–centrum aktywne, cechują się określoną częstością drgań. Jako cząsteczki sondy stosowane są m.in.: amoniak, pirydyna, tlenek węgla(II), acetonitryl, piwalonitryl – do oznaczania kwasowości, a także acetylen, metan, tlenek węgla(IV) – do oznaczania zasadowości centrów. Do badania kationów metali przejściowych używane są: tlenek węgla(II), azot oraz tlenek azotu(II). Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe widma różnicowe zeolitów ZSM-5 i ZSM-12 po adsorpcji pirydyny.



Rys. 3. Widma IR zeolitów: a) ZSM-5 i b) ZSM-12, aktywowanych w różnych temperaturach po adsorpcji pirydyny [18]

Porównanie intensywności i położenia pasm przed i po modyfikacji danego materiału pozwala również na określenie wpływu wprowadzonych zmian na właściwości badanej substancji. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe widma  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  z różną zawartością tlenu renu.

Przy znajomości odpowiednich współczynników ekstynkcji możliwy jest nie tylko jakościowy, ale także ilościowy opis poszczególnych centrów kwasowych w danej próbce, o ile spełnione jest prawo Lamberta–Beera.



Rys. 4. Widma IR (zakres grup OH)  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  w funkcji zawartości tlenu renu [19]

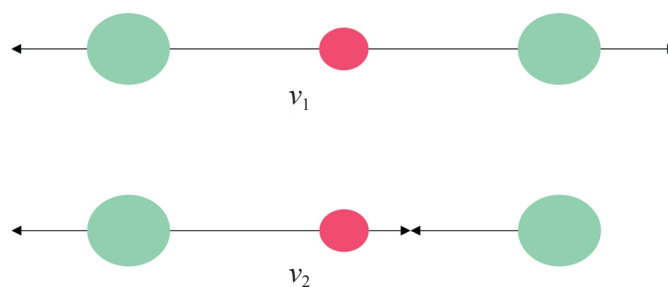
Spektroskopia rozproszenia Ramana jest metodą komplementarną do spektroskopii w podczerwieni. W technice tej wykorzystuje się nieelastyczne rozpraszanie promieniowania przez próbkę. Możliwe są trzy sposoby rozpraszania: rozpraszanie Rayleigha, stokesowskie rozpraszanie Ramana oraz antystokesowskie rozpraszanie Ramana. Pasma stokesowskie charakteryzują się większą intensywnością od pasm antystokesowskich, dlatego właśnie one są najczęściej rejestrowane i analizowane. Jako źródło promieniowania przeważnie wykorzystuje się lasery pracujące w zakresie nadfioletu, światła widzialnego oraz podczerwieni.

W przypadku nieliniowej cząsteczki, w zależności od jej symetrii i od symetrii drgania, niektóre pasma są widoczne w IR, a niektóre w widmie ramanowskim. W spektroskopii IR aktywne są drgania grup polarnych, związane ze zmianą momentu dipolowego. Natomiast w spektroskopii Ramana obecne są pasma pochodzące od drgań, w trakcie których następuje zmiana polaryzowalności cząsteczki. Aby zrozumieć zasadę komplementarności, warto przeanalizować przykładowe drgania cząsteczki  $\text{CO}_2$  (rysunek 5). W przypadku symetrycznego drgania walencyjnego  $\nu_1$  nie zmienia się moment dipolowy, co oznacza, że drganie jest nieaktywne w spektroskopii w podczerwieni, natomiast jest widoczne na widmie Ramana. Antysymetryczne drganie walencyjne  $\nu_2$  powoduje zmianę położenia ładunków: dodatniego i ujemnego, co skutkuje zmianą momentu dipolowego. Konsekwencją tego jest pojawienie się na widmie IR pasma związanego z tym drganiem.

Bez wątplenia przewagą spektroskopii Ramana nad IR jest brak specjalnego przygotowywania próbki oraz możliwość jej zastosowania do pomiarów próbek biologicznych zawierających wodę (której sygnał zasłania inne drgania w widmie w zakresie podczerwieni). Ze względu na możliwość rejestracji drgań z zakresu  $100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  technika ta nadaje się do pomiarów częstości oscylacyjnych kompleksów metal–ligand. Jednak ma ona także swoje wady. Jedną z nich jest

fluorescencja niektórych materiałów, którą można niekiedy wyeliminować poprzez zmianę długości fali wzbudzającej lasera. Innym problemem spowodowanym dużą mocą zastosowanego źródła promieniowania jest punktowe niszczenie struktury próbki.

Zarówno spektroskopia IR, jak i Ramana znajdują liczne zastosowania w badaniach katalizatorów. Dzięki komplemmentarności obu technik możliwe jest znaczne poszerzenie zakresu uzyskiwanych informacji oraz szersze poznanie struktury badanych materiałów.



Rys. 5. Przykładowe drgania cząsteczki ditlenku węgla: kolor czerwony – atomy węgla, kolor niebieski – atomy tlenu

## Podsumowanie

W dwóch częściach pracy pod tytułem „Metody charakterystyki katalizatorów” przedstawiono podstawowe informacje, wraz z opisem ich przykładowych zastosowań, na temat metod badawczych używanych obecnie na różnych etapach projektowania i charakterystyki katalizatorów heterogenicznych.

Komplementarne wykorzystanie wniosków wyciągniętych na podstawie zastosowania poszczególnych metod pozwala na dokładne poznanie mechanizmu reakcji katalitycznej oraz właściwości badanego katalizatora. Dzięki badaniom dyfrakcyjnym można określić strukturę sieci krystalicznej katalizatora. Wygenerowany model pozwala, przy użyciu metod obliczeniowych, określić morfologię krystalitów katalizatora, strukturę jego powierzchni i zidentyfikować na niej centra aktywne. Obliczoną morfologię można potwierdzić za pomocą obrazowania mikroskopowego, a ilość i rolę centrów aktywnych zweryfikować przy użyciu metod spektroskopowych: elektronowego rezonansu paramagnetycznego, spektroskopii ramanowskiej i spektroskopii w zakresie

podczerwieni. Ostatecznym testem wyznaczonych właściwości katalizatora i sprawdzeniem modelu są laboratoryjne testy reaktywności katalitycznej przy użyciu metody temperaturowo programowanej reakcji powierzchniowej.

Uzyskanie kompletnych informacji na temat katalizatora w kontekście wybranej reakcji katalitycznej pozwala nie tylko scharakteryzować konkretny materiał katalityczny, ale także wyznaczyć kierunki dalszych badań. W przypadku znalezienia katalizatora spełniającego zakładane wymagania dalsze badania mogą mieć na celu optymalizację układu katalitycznego. Jeżeli analizowany materiał nie spełnia warunków określonych przez proces przemysłowy – identyfikacja właściwości odpowiedzialnych za niewystarczającą aktywność katalizatora umożliwi wybór kierunków poszukiwania lepszego zamiennika. Informacje na temat centrów aktywnych katalizatora i ich reaktywności w odniesieniu do poszczególnych rodzajów cząstek chemicznych pozwalają także na ocenę możliwości zastosowania badanego materiału jako katalizatora w innych reakcjach.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 2, s. 119–124

Artykuł nadesłano do Redakcji 11.06.2014 r. Zatwierdzono do druku 28.10.2014 r.

## Literatura

- [1] Bielanski A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2006, s. 449–451.
- [2] Praca zbiorowa pod redakcją M. Najbar: *Fizykochemiczne metody badan katalizatorow kontaktowych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000.
- [3] Bradford M., Vannice M.: *CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Supported Ru Catalysts*. *Journal of Catalysis* 1997, 183, pp. 69–75.
- [4] Ma D., Shu Y., Cheng M., Xu Y., Bao X.: *On the Induction Period of Methane Aromatization over Mo-Based Catalysts*. *Journal of Catalysis* 2000, 194, pp. 105–114.
- [5] Topsoe N., Topsoe H., Dumesic J.: *Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies*. *Journal of Catalysis* 1995, 151, pp. 226–240.
- [6] Piskorz W., Zasada F., Stelmachowski P., Kotarba A., Sojka Z.: *Experimental and DFT studies of N<sub>2</sub>O decomposition over bare and Co-doped magnesium oxide—insights into the role of active sites topology in dry and wet condition*. *Catalysis Today* 2008, 137, pp. 423–428.
- [7] Donati G., Paludetto R.: *Scale up of chemical reactors*. *Catalysis Today* 1997, 34, pp. 483–533.
- [8] Rutkowska M., Chmielarz L., Jablonska M., Van Oers C. J., Cool P.: *Iron-exchanged ZSM-5 and Y zeolites calcined at different temperatures: activity in N<sub>2</sub>O decomposition*. *Journal of Porous Materials* 2014, 21, pp. 91–98.
- [9] Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J.: *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the N<sub>2</sub>O decomposition in the nitric acid industry*. *Catalysis Today* 2008, 137, pp. 403–409.
- [10] Sadlej J.: *Spektroskopia molekularna*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.

- [11] Kecki Z.: *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [12] Zhang R., Zhong Q., Zhao W., Yu L., Qu H.: *Promotional effect of fluorine on the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst at low temperature*. Applied Surface Science 2014, 289, pp. 237–244.
- [13] Wang X., Gui K.: *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>*. Journal of Environmental Sciences 2013, 25, pp. 2469–2475.
- [14] Silverstein R. M.: *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [15] Zielinski W.: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [16] Szafran M., Dega-Szafran Z.: *Okreslanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi: tablice i ćwiczenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1988.
- [17] Groen J. C., Abello S., Villaescusa L. A., Perez-Ramirez J.: *Mesoporous beta zeolite obtained by desilication*. Microporous and Mesoporous Materials 2008, 114, s. 93–102.
- [18] Gil B., Mokrzycki L., Sulikowski B., Olejniczak Z., Walas S.: *Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural acidic and catalytic properties*. Catalysis Today 2010, 152, pp. 24–32.
- [19] Wachs I. E.: *Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts*. Catalysis Today 1996, 27, pp. 437–455.



Mgr Joanna GRYBOS  
Doktorant  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii UJ  
ul. Ingardena 3  
30-060 Kraków  
E-mail: [grybosjo@chemia.uj.edu.pl](mailto:grybosjo@chemia.uj.edu.pl)



Mgr Jan KACZMARCZYK  
Doktorant  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii  
ul. Ingardena 3  
30-060 Kraków  
E-mail: [jkaczmarczyk@maltanczycy.pl](mailto:jkaczmarczyk@maltanczycy.pl)



Mgr Tomasz MAZUR  
Doktorant  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii  
ul. Ingardena 3  
30-060 Kraków  
E-mail: [tomasz.w.mazur@uj.edu.pl](mailto:tomasz.w.mazur@uj.edu.pl)



Mgr Kamila SOBAŃSKA  
Doktorant  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii  
ul. Ingardena 3  
30-060 Kraków  
E-mail: [domaradzka@chemia.uj.edu.pl](mailto:domaradzka@chemia.uj.edu.pl)