



**INSTYTUT KATALIZY
I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI
POLSKA AKADEMIA NAUK**

**SPRAWOZDANIE
Z DZIAŁALNOŚCI BADAWCZEJ INSTYTUTU
W ROKU 2006**



Kraków, luty 2007

SPIS TREŚCI

Charakterystyka i kierunki badawcze Instytutu	5
Zadania badawcze realizowane w roku 2006	7
Synteza najważniejszych osiągnięć Instytutu w roku 2006	13
Omówienie zadań badawczych realizowanych w roku 2006	19
Działalność statutowa Instytutu	19
Projekty badawcze własne	75
Projekty badawcze promotorskie	99
Projekty badawcze habilitacyjne	117
Krajowe Sieci Naukowe	121
Projekty 5. Programu Ramowego UE	127
Projekty 6. Programu Ramowego UE	131
Inne projekty badawcze UE	143
Projekty Funduszy Strukturalnych UE	147
Współpraca z innymi instytucjami i przemysłem w roku 2006	151
Dorobek naukowy Instytutu za rok 2006	153
Publikacje naukowe ogłoszone drukiem	153
Udział w konferencjach i zebraniach naukowych	193
Wypis z protokołu posiedzenia Rady Naukowej Instytutu	229

CHARAKTERYSTYKA I KIERUNKI BADAWCZE INSTYTUTU

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie prowadzi rozległą działalność badawczą w zakresie nauki o katalizie i chemii koloidów, a także szeroką działalność dydaktyczną, m.in. w ramach Międzynarodowego Studium Doktoranckiego i upowszechniającą osiągnięcia naukowe przez organizację konferencji naukowych oraz imprez popularyzujących naukę.

Zakres problematyki badawczej Instytutu obejmuje wyjaśnienie złożonych procesów fizykochemicznych towarzyszących zjawisku katalizy oraz analizę przemian i oddziaływań zachodzących w układach koloidalnych. Dotyczą one procesów przebiegających na granicach międzyfazowych ciało stałe/gaz, ciało stałe/ciecz oraz ciecz/gaz i mają wybitnie interdyscyplinarny charakter, łącząc istotne aspekty chemii, fizyki, technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Ich podstawowym celem jest opracowanie naukowych podstaw dla praktycznych zastosowań, m.in. w zakresie opracowania „inteligentnych” katalizatorów dostosowanych do potrzeb określonej reakcji chemicznej, optymalizacji procesów katalitycznych, generowania pożądanych właściwości w układach zdyspergowanych i kontroli właściwości powierzchniowych cieczy. Przedmiotem zainteresowania są przede wszystkim zagadnienia: kinetyki i mechanizmu reakcji oraz modelowania teoretycznego procesów katalitycznych w układach heterogenicznych, homogenicznych i enzymatycznych, katalityczne procesy utleniania węglowodorów i usuwania zanieczyszczeń środowiska, projektowanie, synteza i mechanizm działania nowych układów katalitycznych na podstawie tlenków, zeolitów i mezoporowatych sit molekularnych, struktura granic międzyfazowych i termodynamika procesów zachodzących na granicy faz, natura oddziaływań i zjawisk transportowych w układach koloidalnych, stabilność układów zdyspergowanych oraz mechanizm wpływu zanieczyszczeń na stan budowli i obiektów zabytkowych.

W roku 2006 (z perspektywą kontynuowania w kolejnych latach) wykonywano następujące tematy działalności statutowej Instytutu:

1. Innowacyjne katalizatory do przeróbki węglowodorów
2. Fizykochemia metalicznych i tlenkowych monowarstw i nanoklasterów
3. Struktury nanoporowate jako podstawa nowych materiałów katalitycznych
4. Kataliza w ochronie ekosystemu
5. Mechanizmy procesów biokatalitycznych
6. Dynamika układów dyspersyjnych i biokoloidalnych
7. Struktury samoorganizujące się i monowarstwy nanocząstek
8. Badania nad ochroną dziedzictwa kultury

Instytut posiada dobre, w niektórych przypadkach unikatowe w skali krajowej, zaplecze aparaturowe, niezbędne do realizowania tak szeroko zakrojonej tematyki badawczej. Wykorzystywana jest także aparatura wspólnych laboratoriów międzyinstytutowych: Centrum Badania Powierzchni i Nanostruktur, Międzyinstytutowego Laboratorium Katalizy i Biotechnologii Enzymatycznej oraz Polsko-Ukraińskiego Laboratorium Katalizy. Szeroka współpraca z czołowymi ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą pozwala także na dostęp do innej, wysoko wyspecjalizowanej aparatury pomocnej w wykonaniu planowanych zadań.

Instytut od początku istnienia jest ośrodkiem integrującym badania w dziedzinie katalizy i fizykochemii powierzchni w skali całego kraju, organizując m.in. liczne konferencje i seminaria, w tym cieszące się ogromną popularnością coroczne Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. W roku 2006 zainaugurowano działanie krajowej sieci naukowej MNiSzW "EKO-KAT Innowacyjne materiały katalityczne w ochronie ekosystemu". Uczestniczą w niej

zespoły z 7 placówek badawczych PAN: Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, Instytutu Chemii Fizycznej, Instytutu Fizjologii Roślin, Instytutu Fizyki Jądrowej, Instytutu Inżynierii Chemicznej, Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej i Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych oraz branżowego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Instytut stał się ważnym ogniwem europejskiego obszaru badawczego w zakresie chemii. W roku 2006 w Instytucie wykonywano 1 projekt badawczy 5. Programu Ramowego UE (koordynowany w Instytucie), 10 projektów badawczych i koordynacyjnych 6. Programu Badawczego UE (w tym 4 koordynowane w Instytucie) i 1 projekt Eureka E!. Rozpoczęto realizację 4 nowych projektów COST. Wykonywano 2 projekty finansowane z funduszy strukturalnych UE SPO-WKP 1.4.1. i 1.4.2. Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw.

Działalność dydaktyczna Instytutu rozwijana jest głównie w oparciu o Międzynarodowe Studium Doktoranckie prowadzone wspólnie z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej i Wydziałem Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W roku akademickim 2006/2007 liczba słuchaczy wynosiła 51, przy czym w roku 2006 przyjęto 13 nowych doktorantów. Od początku istnienia studium obronami prac doktorskich ukończyło naukę 32 osoby. W Instytucie wykonywane są także prace magisterskie i odbywają się praktyki studenckie studentów starszych lat. W roku 2006 pracownicy Instytutu opiekowali się 12 magistrantami.

Instytut posiada szerokie tradycje i doświadczenie w upowszechnianiu i popularyzacji wiedzy. Organizuje corocznie szereg konferencji naukowych (w roku 2006 – 8), głównie międzynarodowych, obejmujących różne zagadnienia naukowe, oraz seminaria zapraszanych, uznanych autorytetów naukowych i pracowników Instytutu. Ogólnopolskie Kolokwia Katalityczne organizowane przez Instytut od roku 1968 (w 2006 – 38 edycja) cieszą się coraz większym zainteresowaniem wśród naukowców zajmujących się zagadnieniami katalizy.

Od roku 2002 corocznie organizowane są Dni Otwarte Instytutu cieszące się ogromnym zainteresowaniem (w roku 2006 – 1300 osób). Od roku 2005 Instytut współorganizuje Krakowski Festiwal Nauki. Pracownicy Instytutu biorą też udział w audycjach radiowych poświęconych sprawom nauki (w 2006 roku w audycji "Przed Hejnałem" Radia Kraków podczas Festiwalu Nauki).

ZADANIA BADAWCZE REALIZOWANE W ROKU 2006

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA INSTYTUTU

1. Innowacyjne katalizatory do przeróbki węglowodorów

- | | |
|--|----|
| 1.1. Utleniające odwodornienie propanu na układach $[\text{VO}_x]_n/\text{nośnik porowaty}$ | 23 |
| 1.2. Badania mechanizmu syntezy eteru etylo-tert-butyłowego (ETBE) przez addycję etanolu do izobutenu na heteropolikwasie typu Dawsona jako katalizatorze | 24 |
| 1.3. Wpływ struktury lakunarnej anionu typu Keggina heteropolikwasu $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, po wprowadzeniu jonów Fe, Mn i Co w pozycję atomu addenda na aktywność i selektywność reakcji utleniania węglowodorów | 25 |
| 1.4. Badanie aktywności katalitycznej ftalocyjanin kobaltu, manganu i żelaza z różnymi podstawnikami w pierścieniu kompleksu w reakcji hydroksylacji węglowodorów z tlenem molekularnym | 26 |

2. Fizykochemia metalicznych i tlenkowych monowarstw i nanoklasterów

- | | |
|---|----|
| 2.1. Badanie aktywności katalitycznej różnych krystalograficznych płaszczyzn V_2O_5 | 29 |
| 2.2. Wpływ domieszek na strukturę elektronową katalizatorów molibdenowych | 30 |
| 2.3. Badanie wymiany tlenu z powierzchnia katalizatorów wanadowych naniesionych na tlenek tytanu - redukcja, reutlenienie, adsorpcja | 31 |
| 2.4. Właściwości strukturalne i dynamika w epitaksjalnych nanostukturach metalicznych i tlenkowych badane z użyciem skaningowej mikroskopii tunelowej i promieniowania synchrotronowego | 32 |
| 2.5. Badania topografii powierzchni metali i tlenków w skali nanometrów | 33 |
| 2.6. Elektrokatalityczne właściwości żeli z ditlenku tytanu domieszkowanego jonami metali przejściowych, otrzymanych techniką zol-żel | 34 |
| 2.7. Wyznaczanie efektów cieplnych oddziaływania gazów szlachetnych z powierzchnią katalizatorów metalicznych opartych na złocie metodą mikrokalorymetrii przepływowej | 35 |
| 2.8. Opis teoretyczny kinetyki dysocjatywnej adsorpcji gazów na aktywnych i nieaktywnych katalitycznie powierzchniach metali | 36 |
| 2.9. Opis teoretyczny kinetyki adsorpcji gazów na ciałach stałych uwzględniający wpływ szybkości transportu do powierzchni ciała stałego | 37 |

3. Struktury nanoporowate jako podstawa nowych materiałów katalitycznych

- | | |
|---|----|
| 3.1. Badania stabilności sieciowego żelaza w zeolitach średnioporowatych typu TON | 41 |
| 3.2. Transformacje węglowodorów alkiloaromatycznych na drodze izomeryzacji i transalkilowania na katalizatorach zeolitowych | 42 |
| 3.3. Krzemiany warstwowe jako podstawa mezoporowatych sit molekularnych, c.d. | 43 |
| 3.4. Właściwości strukturalne i elektronowe kationowych centrów aktywnych w strukturach nanoporowatych - badania kwantowo-chemiczne, c.d. | 44 |

4. Kataliza w ochronie ekosystemu

- | | |
|--|----|
| 4.1. Katalityczne utlenianie sadzy samochodowej | 47 |
| 4.2. Modyfikowane minerały warstwowe jako osnowa układów katalitycznych do usuwania lotnych chlorowcopochodnych organicznych | 48 |
| 4.3. Utlenianie CO i węglowodorów C_3 na katalizatorach nanocząstki Au/Ti-silikality SBA-15 | 49 |

4.4. MgF ₂ jako nośnik nanocząstek Au w reakcjach utleniania	50
4.5. Wpływ wstępnego traktowania gazami szlachetnymi na właściwości katalityczne układów Au/nośnik tlenkowy w reakcjach utleniania CO	51
5. Mechanizmy procesów biokatalitycznych	
5.1. Strukturalne uwarunkowania własności metalicznych centrów aktywnych w enzymach – badania kwantowo-chemiczne, c.d.	55
5.2. Opracowanie metodologii teoretycznego wyznaczania wartości pKa i potencjału redox w proteinach	56
5.3. Pochodne chlorofilu – badanie właściwości katalitycznych i przydatności do terapii fotodynamicznej	57
6. Dynamika układów dyspersyjnych i biokoloidalnych	
6.1. Określenie mechanizmów transportu i kinetyki osadzania cząstek koloidalnych na powierzchniach o kontrolowanym rozkładzie centrów adsorpcji	61
6.2. Adsorpcja cząstek biokoloidalnych na powierzchniach włókien polimerowych. Etap III – Wytwarzanie selektywnych powierzchni adsorpcyjnych metodami specyficznej modyfikacji warstw powierzchniowych	62
6.3. Opis teoretyczny adsorpcji jonów prostych w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz tlenek metalu/elektrolit, uwzględniający zmienność pojemności pseudokondensatorów podwójnej warstwy	63
6.4. Opis teoretyczny kinetyki adsorpcji jonów biwalentnych na granicy faz tlenek metalu/elektrolit oparty na Statystycznej Teorii Transportu Międzyfazowego	64
7. Struktury samoorganizujące się i monowarstwy nanocząstek	
7.1. Wyznaczenie korelacji pomiędzy stopniem heterogeniczności powierzchni, regulowanego adsorpcją warstewek polielektrolitów, a pokryciami maksymalnymi i strukturą monowarstw cząstek koloidalnych	67
7.2. Wpływ siły jonowej roztworu na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego	68
7.3. Wpływ przeciwjonów i polielektrolitów na adsorpcję jonowych surfaktantów na powierzchniach międzyfazowych	69
8. Badania na ochroną dziedzictwa kultury	
8.1. Detekcja uszkodzeń warstw dekoracyjnych zabytków przy użyciu wibrometrii laserowej	73
8.2. Badania procesów starzenia celulozy metodą spektroskopii w podczerwieni: weryfikacja modelu degradacji papieru celulozowego	74

PROJEKTY BADAWCZE (GRANTY) KBN

Projekty badawcze własne

1. 4 T09A 015 24 [2003-2006] Opis teoretyczny ewolucji czasowej układów adsorpcyjnych z powierzchnią energetycznie/strukturalnie heterogeniczną	77
2. 4 T08C 036 25 [2003-2006] Synteza powłok ferrierytowych na podłożach metalowych metodą in-situ i określenie ich właściwości fizykochemicznych	78

3.	3 T09B 122 26 [2004-2007]	79
	Zastosowanie fluorowego układu dwufazowego FBS (Fluorous Biphasic System) do katalitycznych procesów utleniania węglowodorów	
4.	3 T08D 003 26 [2004-2006]	80
	Podstawy technologii otrzymywania złożonych materiałów tlenkowych do neutralizacji par toksycznych rozpuszczalników	
5.	3 T09B 066 26 [2004-2007]	81
	Mezoporowate nośniki krzemionkowe jako narzędzie do sterowania procesami katalizowanymi przez makrocycliczne metalokompleksy	
6.	2 P04A 042 26 [2004-2006]	82
	Struktura i aktywność enzymatyczna syntazy kwasu klawaminowego: teoretyczne badanie mechanizmu reakcji katalitycznej	
7.	3 T09A 066 27 [2004-2006]	83
	Opracowanie metodyki otrzymywania i określenie właściwości fizykochemicznych syntetycznych związków typu hydrotalkitu zawierających mangan	
8.	3 T09A 089 27 [2004-2006]	84
	Zlokalizowana adsorpcja cząstek koloidalnych w procesach tworzenia pokryć wielowarstwowych metodą "warstwa po warstwie"	
9.	3 T09A 164 27 [2004-2006]	85
	Dynamiczne struktury adsorpcyjne - wpływ substancji powierzchniowo aktywnej na zmiany ruchliwości powierzchni międzyfazowej	
10.	3 T08D 045 29 [2005-2007]	86
	Określenie mechanizmów fizykochemicznych tworzenia wielowarstwowych nanomateriałów ceramicznych o podwyższonej biokompatybilności	
11.	3 T09A 092 29 [2005-2009]	87
	Wpływ położenia metalu przejściowego w strukturze heteropolizwiązku na jego aktywność katalityczną i na mechanizm reakcji utleniania węglowodorów cyklicznych	
12.	3 T09B 091 29 [2005-2009]	88
	Zastosowanie makrocyclicznych kompleksów metali przejściowych: metaloporfiryn, metaloftalocyjanin i metalosalenów do katalitycznego utleniania propylenu	
13.	3 T09A 029 29 [2005-2008]	89
	Membrany na bazie zeolitów typu MFI, FAU i BEA jako nowe nanomateriały dla procesów rozdziału mieszanin węglowodorów	
14.	1 T09A 094 30[2006-2009]	90
	Badania efektywności aktywacji wodorowej naniesionych katalizatorów na osnowie cząstek złota	
15.	1 T09A 123 30[2006-2009]	91
	Mechanizmy tworzenia multiwarstw o kontrolowanej mikroarchitekturze na powierzchniach metalicznych	
16.	1 T09A 122 30 [2006-2009]	92
	Wpływ kadmu i selenu na właściwości powierzchniowe modelowych warstw lipidowych preparowanych na bazie naturalnych błon komórkowych	
17.	N204 024 31/0475 [2006-2008]	93
	Teoretyczne badania heterogeniczności powierzchni katalizatorów na bazie tlenków wanadu	

18. N204 166 31/3734 [2006-2009]	94
Struktura, właściwości powierzchniowe i przepuszczalność wielowarstwowych filmów polielektrolitów dla zastosowań w modyfikacji powierzchni i enkapsulacji substancji chemicznych	
19. N204 164 31/3689 [2006-2009]	95
Heteropolikwasy jako katalizatory w reakcji syntezy eteru tert-butyłowego (ETBE) w fazie gazowej	
20. N204 034 31/0795 [2006-2008]	96
Teoretyczny opis aktywacji tlenu i reaktywności różnych centrów tlenowych w hetero- i homogenicznych molibdenowych układach katalitycznych	
21. N205 022 31/1112 [2006-2009]	97
Nowa metoda wytwarzania nośników nano- oraz mikrokapsularnych o określonej funkcjonalności do selektywnego dostarczania reagentów	

Projekty badawcze promotorskie

1. 4 T08A 004 25 [2003-2006]	101
Struktura i morfologia powierzchni a adsorpcja CO na Au/Fe ₃ O ₄ (001)	
2. 4 T09B 115 25 [2003-2006]	102
Utleniające odwodornienie izobutanu na domieszkowanych układach tlenków chromu i wanadu na nośnikach tlenkowych	
3. 3 T09A 034 26 [2004-2006]	103
Nieodwracalna adsorpcja cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych	
4. 3 T09A 061 26 [2004-2006]	104
Adsorpcja mieszanin jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na granicach faz ciecz/gaz	
5. 3 T09A 085 [2004-2006]	105
Właściwości powierzchniowe i elektryczne multiwarstw polielektrolitów osadzanych na makroskopowych powierzchniach	
6. 3 T09A 092 27 [2004-2006]	106
Wpływ substancji powierzchniowo aktywnej na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe	
7. 3 T09B 066 27 [2004-2007]	107
Nanocząsteczki Au na nośnikach tlenkowych jako katalizatory utleniania CO i węglowodorów	
8. 3 T09A 062 28 [2005-2007]	108
Biokatalityczne utlenianie etylobenzenu i jego pochodnych	
9. 3 T09D 010 28 [2005-2008]	109
Mechanizm działania katalizatora rodowego do rozkładu tlenu diazotu w gazach emitowanych do środowiska	
10. 3 T09A 167 29 [2005-2008]	110
Porównanie właściwości katalitycznych metaloporfiryn i ich μ -oxo-kompleksów w procesach utleniania węglowodorów	
11. 3 T09A 145 29 [2005-2008]	111
Mechanizm oddziaływania cząstek koloidalnych z powierzchniami heterogenicznymi wyznaczony przy pomocy badań adsorpcji oraz zjawisk elektrokinetycznych	
12. 1 H01E 010 30 [2006-2007]	112
Emisja akustyczna drewna w obiektach zabytkowych pod wpływem fluktuacji mikroklimatu (promotorski)	

13. N204 162 31/3659 [2006-2008]	113
Nowe metody syntezy kryształów zeolitów typu MFI, FAU i BEA multimodalnym systemem porów i ich wykorzystanie jako nowych nanomateriałów dla procesów katalitycznych	
14. N205 048 31/2120 [2006-2008]	114
Układy multimodalne o podwyższonych właściwościach kwasowych jako podstawa nowych układów katalitycznych	
15. N204 180 31/3999 [2006-2008]	115
Badanie właściwości centrów Cu(I) w zeolitach typu fojazytu i MFI i ich oddziaływań z cząsteczkami metodami chemii kwantowej i metodami hybrydowymi	
16. N204 912 31/0279 [2006-2008]	116
Określenie czynników determinujących powstawanie kontaktu trójfazowego w czasach milisekundowych	

Projekty badawcze habilitacyjne

1. N204 173 31/3823 [2006-2008]	119
Mechanizmy reakcji na mononuklearnych centrach żelazowych i manganowych w niehemowych enzymach aktywujących tlen	

KRAJOWE SIECI BADAWCZE

1. Nanomateriały jako katalizatory nowych, przyjaznych dla środowiska procesów	123
2. EKO-KAT Innowacyjne materiały katalityczne w ochronie ekosystemu	124

ZAGRANICZNE PROJEKTY BADAWCZE

Projekty 5. Programu Ramowego UE

1. EC 5 th FP EVK4-2001-0059 ROCEM [2002-2006]	129
Roman Cement to Restore Built Heritage Effectively (STREP-KOORDYNACJA)	

Projekty 6. Programu Ramowego UE

1. EC 6 th FP NMP4-CT-2003-001516 DYNASYNC [2004-2007]	133
Dynamics in Nano-scale Materials Studied with Synchrotron Radiation (STREP-KOORDYNACJA)	
2. EC 6 th FP MTKD-CT-2004-509832 TOK-CATA [2004-2008]	134
Transfer of Knowledge in Design of Porous Catalysts (ToK-KOORDYNACJA)	
3. EC 6 th FP INCO-CT-2003-003355 SURUZ [2004-2006]	135
Scientific Network "Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practise (SSA-KOORDYNACJA)	
4. EC 6 th FP NMP-CT-2004-510318 POL-CAT [2004-2006]	136
Annual Polish Conferences Are Setting Up a New Platform for Dissemination of Knowledge in the Field of Catalysis (SSA-KOORDYNACJA)	
5. EC 6 th FP NMP4-CT-2003-001428 NANOCAPS [2004-2007]	137
Nanocapsels for Targeted Controlled Delivery of Chemicals (STREP)	
6. EC 6 th FP SSPI-CT-3003-501837 NOAH'S ARK [2004-2008]	138
Global Climate Change Impact on Built Heritage and Cultural Landscapes (STREP)	

7. EC 6 th FP NMP2-CT-2004-505834 CONCORDE [2004-2007] Co-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe (CA)	139
8. EC 6 th FP ERAC-011784 ACENET ERA-NET [2004-2008] ERA-NET for Applied Catalysis in Europe (CA)	140
9. EC 6 th FP NMP2-011730-2 IDECAT [2005-2009] Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production (NoE)	141
10. EC 6 th FP SSP-4 SSPI-CT-2004-022695 SENSORGAN [2006-2008] Sensor System for Detection of Harmful Environments for Pipe Organ (STREP)	142

Inne projekty badawcze UE

1. EC EUREKA Initiative E! CHLORCAT [2005-2006] Catalytic Cleaning of the Gases from Chlorinated Hydrocarbons	145
--	------------

PROJEKTY FUNDUSZY STRUKTURALNYCH UE

1. SPO WKP 1.4.1. [2005-2008] Wdrożenie technologii cementu romańskiego do praktycznej konserwacji zabytków	149
2. SPO WKP 1.4.2. [2006-2009] Centrum Ekspertyz Zanieczyszczeń Środowiska CEZaŚ	150

SYNTEZA NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ INSTYTUTU W ROKU 2006

W ROKU 2006:

realizowano:	8 tematów statutowych – 34 zadania badawcze 39 projektów badawczych (grantów) KBN-MNiI-MNiSzW (w tym 16 promotorskich, 1 habilitacyjny, 1 zamawiany) 2 sieci naukowe 1 projektów programów ramowych Unii Europejskiej (w tym 5 projektów koordynowanych przez Instytut) 1 projekt Eureka E! 2 projekty Funduszy Strukturalnych UE
opublikowano:	4 monografie 2 podręczniki 7 rozdziałów w monografiach i prac przeglądowych 90 prac naukowych w czasopismach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej 17 prac w innych w czasopismach o ograniczonej cyrkulacji oraz w pismach popularno-naukowych 11 prac w recenzowanych materiałach konferencyjnych 206 streszczeń referatów i komunikatów w materiałach konferencyjnych
wydano nakładem Instytutu:	2 monografie 1 podręcznik dla Międzynarodowego Studium Doktoranckiego 2 książkowe materiały konferencyjne (5 z nr ISBN)
wygłoszono i zaprezentowano:	136 referatów i komunikatów (w tym 29 referatów plenarnych i na zaproszenie) oraz zaprezentowano 154 postery
uzyskano:	1 patent krajowy
we współpracy z zagranicą:	realizowano 27 tematów opublikowano 1 książkę, opublikowano 41 wspólnych prac w czasopismach naukowych i 6 w recenzowanych materiałach konferencyjnych ogłoszono 64 komunikaty w materiałach konferencyjnych zrealizowano 144 wyjazdy pracowników Instytutu za granicę z zagranicy przyjechało 46 osób
zorganizowano:	9 konferencji i posiedzeń naukowych Dzień Otwarty Instytutu stoisko na Krakowskim Festiwalu Nauki
tytuł profesora:	uzyskała 1 osoba (z CNRS)
stopień doktora habilitowanego	uzyskały 2 osoby
stopień doktora:	uzyskało 9 osób (1 na UJ)

WAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE W ROKU 2006:

Wyznaczenie korelacji pomiędzy stopniem heterogeniczności powierzchni, regulowanego adsorpcją warstewek polielektrolitów, a pokryciami maksymalnymi i strukturą monowarstw cząstek koloidalnych

(prof. Zbigniew Adamczyk, dr hab. Maria Zembala, dr inż. Barbara Jachimska, mgr inż. Aneta Michna)

Naprzemienne nanoszenie warstewek polielektrolitów o charakterze kationowym i anionowym jest efektywną metodą wytwarzania filmów polimerycznych o określonej architekturze i funkcjonalności. Filmy te używane są często jako efektywne podłoże dla osadzania DNA, białek, enzymów i innych bio-cząstek. Pomimo istotnego znaczenia tych procesów, znanych jest bardzo niewiele precyzyjnych metod, które umożliwiają ilościową charakterystykę fizykochemiczną tych filmów w warunkach in situ. Jedną z nich, zaproponowaną w naszej pracy, jest osadzanie cząstek koloidalnych, markerów, w kontrolowanych warunkach hydrodynamicznych. Celem przeprowadzonych prac było poznanie mechanizmów i wyznaczenie kinetyki adsorpcji cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych wytwarzanych przez adsorpcję chlorowodoru poliallilaminy (PAH), polielektrolitu o ciężarze cząsteczkowym 70000 i charakterze kationowym. Podstawowe parametry fizykochemiczne charakteryzujące cząsteczkę PAH wyznaczono na podstawie symulacji numerycznych, prowadzonych przy pomocy metody dynamiki molekularnej, pomiarów PCS współczynnika dyfuzji (promienia hydrodynamicznego) oraz stopnia jonizacji. Efektywną długość cząsteczki wyznaczono na podstawie pomiarów lepkości dynamicznej.

Pokrycie polielektrolitu na powierzchni miki określano w precyzyjny sposób porównując obliczenia teoretyczne z pomiarami potencjału przepływu prowadzonymi w kanale płasko-równoległym. Kinetykę osadzania cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych wytworzonych przez monowarstwową adsorpcję PAH badano używając monodispersyjnych suspensji lateksów polistyrenowych w naczynku z napływem osiowo-symetrycznym. Wyznaczano strumień początkowy cząstek koloidalnych oraz pokrycia maksymalne. Wykazano, że obserwowane zależności odbiegają zasadniczo od poprzednio obserwowanych dla powierzchni homogenicznych. Zaproponowano nowy model teoretyczny, który w sposób ilościowy opisywał obserwowane zależności. Wyniki te, uzyskane po raz pierwszy w literaturze przedmiotu, mają istotne znaczenie dla interpretacji zjawisk adsorpcji białek na powierzchniach heterogenicznych.

Strukturalne uwarunkowania własności metalicznych centrów aktywnych w enzymach – badania kwantowo-chemiczne

(prof. Ewa Broclawik, dr Tomasz Borowski, mgr Mariusz Radoń)

Struktura elektronowa żelazowych centrów aktywnych i ich przemiany w trakcie cyklu katalitycznego enzymów (np. cytochromów) są tak skomplikowane, że poprawne ich odtworzenie wymaga zaawansowanych metod skorelowanych. Z drugiej strony teoretyczne badanie reakcji enzymatycznych wymaga konstrukcji złożonych modeli, w zasadzie poza zasięgiem zaawansowanych metod chemii kwantowej. Narzucającą się metodą jest teoria funkcjonałów gęstości; istnieje jednak wiele wątpliwości na temat wiarygodności badań DFT wobec charakteru funkcji falowej (wielowyznacznikowość) w wielu przypadkach. Praca miała na celu zbadanie struktury elektronowej formy aktywnej centrum enzymatycznego CYP450 za pomocą metody CASPT2 wykorzystując najnowszą wersję programu MOLCAS. Struktura i własności centrum aktywnego w cytochromach były przez długi czas przedmiotem kontrowersji, dopiero niedawno uznano jego oksyferylowy model (Cpd I) jako obowiązujący.

Dotychczasowe badania teoretyczne ograniczały się do metod półempirycznych lub DFT; nie ma w literaturze prac opartych na obliczeniach na wyższym poziomie.

W efekcie osiągnięte zostały dwa cele. Po pierwsze znaleziono przestrzeń aktywną dla modelu Cpd I, prowadzącą do wyników rzucających wiele światła na jego właściwości, zgodnych z dostępnym doświadczeniem oraz wynikami DFT. Jest to pierwsza w literaturze praca na tym poziomie zakończona sukcesem. Stwarza to nadzieje, że uda się prześledzić na poziomie skorelowanym kolejne etapy elementarne reakcji enzymatycznego utleniania arylowego wiązania CH. Drugim, osiągnięciem pracy jest nie tylko potwierdzenie poprawności wyników uzyskanych za pomocą DFT, ale także wskazanie na istotny wpływ korelacji dynamicznej, co pozwala uzasadnić poprawność obliczeń DFT oraz wzmocnić wiarygodność już opublikowanych prac opartych na tej metodzie.

Pd/PANI(SiO₂) – katalizatory uwodorniania 2-etyloantrachinonu

(doc. Alicja Drelinkiewicz, mgr Anna Waksmundzka-Góra, dr hab. Janusz W. Sobczak)

Katalityczne uwodornianie 2-etyloantrachinonu (eAQ) stanowi podstawową reakcję w procesie antrachinonowym wytwarzania nadtlenu wodoru. W obecności rutynowo stosowanych katalizatorów (Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃) następuje częściowa degradacja eAQ w wyniku ubocznych reakcji uwodorniania. W obecnych badaniach zastosowano katalizatory Pd/PANI(SiO₂), w których powierzchnia krzemionki modyfikowana była filmem przewodzącego polimeru, polianiliny (PANI). Pozwoliło to na wyraźne zahamowanie reakcji niekorzystnych i na zmniejszenie degradacji eAQ. Uzyskany, korzystny efekt jest wynikiem modyfikacji właściwości centrów Pd przez przewodzący polimer jak i specyficznej organizacji łańcuchów PANI warunkującej odpowiedni dostęp cząsteczek reagentów do centrów i odpowiednią geometrię ich adsorpcji. Ponadto, dzięki hydrofobowym właściwościom polimeru, katalizatory Pd/PANI(SiO₂) nie były wrażliwe na obecność wilgoci w układzie reakcyjnym, czynnik, który powoduje deaktywację rutynowo stosowanych katalizatorów.

Kinetyka adsorpcji na powierzchni międzyfazowej ciało stałe/ciecz: teoretyczna dyskusja empirycznych równań kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu w oparciu o statystyczną teorię transportu międzyfazowego

(prof. Władysław Rudziński, mgr Wojciech Płaziński)

Jest to pierwsza w literaturze interpretacja teoretyczna dwóch najbardziej popularnych równań opisujących kinetykę adsorpcji na granicy faz ciecz/ciało stałe, oparta na nowej teorii transportu międzyfazowego zwanej Statistical Rate Theory. Te dwa równania to: równanie Lagergren'a, używane od kilkadziesiąt lat oraz jego niedawna modyfikacja, nazywana pseudo-second order rate equation. Próby interpretacji tych równań, oparte na klasycznej teorii kinetyki adsorpcji (Theory of Activated Adsorption/Desorption), nie wyjaśniały następującej podstawowej sprzeczności. Mianowicie, stosowane równania kinetyczne prowadziły do równań izoterm adsorpcji, które źle opisywały zachowanie się układów w stanach równowagi. Należy zaznaczyć, iż te dwa empiryczne równania są najczęściej stosowanymi w procesach technologicznych, takich np. jak oczyszczanie wód przy użyciu różnego rodzaju adsorbentów.

Struktura i stabilność multiwarstw polielektrolitów osadzanych na makroskopowych powierzchniach

(dr Marta Kolasińska, doc. Piotr Warszyński)

Prezentowane prace dotyczą badań struktury multiwarstw wybranych polielektrolitów osadzanych na makroskopowych powierzchniach. Filmy polielektrolitowe formowane

techniką naprzemiennej adsorpcji przeciwnie naładowanych polijonów stanowią materiały o dużym potencjale aplikacyjnym, w szczególności jako nowoczesne biokompatybilne materiały do modyfikacji implantów ortopedycznych i stomatologicznych oraz medycyny; np. do wytwarzania nano- i mikrokapsulek do transportu i kontrolowanego uwalniania leków w organizmie. Wynikiem prowadzonych badań było określenie kluczowych parametrów fizykochemicznych determinujących strukturę i właściwości wielowarstw polielektrolitowych w różnych warunkach pH i siły jonowej. Zastosowanie technik elipsometrii, reflektometrii promieni rentgenowskich i neutronów oraz analizy zwilżalności pozwoliło uzyskać kompletne informacje o strukturze filmów polielektrolitowych na granicach faz: gaz/ciało stałe oraz ciecz/ciało stałe. Otrzymane zależność grubości wielowarstw od siły jonowej i pH roztworu zinterpretowano na gruncie zmian konformacyjnych łańcuchów polielektrolitów i oddziaływań elektrycznych pomiędzy nimi. Wyjaśniono rolę PEI jako warstwy prekursorowej filmów wielowarstwowych, jak również określono odwracalność procesu ich pęcznienia ze względu na zwilżanie i suszenie. W celu stwierdzenia wpływu zmiennych warunków otoczenia na filmy polielektrolitowe, badano wielowarstwy kondycjonowane w roztworach o szerokim zakresie pH, co pozwoliło wyciągnąć wnioski na temat stabilności struktur polielektrolitowych w kontekście ich potencjalnych zastosowań.

Badanie aktywności katalitycznej różnych krystalograficznych płaszczyzn V_2O_5

(prof. Małgorzata Witko)

Katalizatory wanadowe mają szerokie zastosowanie w ochronie środowiska, m.in. do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (NO_x) w obecności amoniaku, gdzie według postulowanych mechanizmów warunkiem koniecznym jest adsorpcja amoniaku (w postaci jonu NH_4^+ , który łatwo aktywuje cząsteczki NO_x) na powierzchni katalizatora. Celem przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych było zbadanie adsorpcji NH_3 na powierzchniowych grupach hydroksylowych mogących istnieć na różnych nisko-indeksowych płaszczyznach (010), (001) oraz (100) V_2O_5 . Obliczenia wykonano metodą ab-initio DFT, w przybliżeniu nielokalnym (GGA-RPBE). Jako modele wykorzystano powierzchniowe klastry, w których zerwane wiązania wsyscono atomami wodoru.

Wykazano, że amoniak ulega stabilizacji na wszystkich powierzchniowych grupach OH istniejących na nisko-indeksowych powierzchniach V_2O_5 , tworząc wiązania wodorowe. Wiązania te mogą być jedno-, dwu-, trój- i więcej centrowe w zależności od miejsca centrum adsorpcyjnego, mają różną moc od silnych poprzez umiarkowane do słabych, a mechanizm i geometrie zaadsorbowanego NH_3 są różne. Na wszystkich centrach adsorpcyjnych, z wyjątkiem okolicy centrum O(2) na powierzchniach (100) i (001), produktem adsorpcji NH_3 jest jon NH_4^+ , a powierzchniowe grupy OH zachowują się jako grupy wodoro-akceptorowe w wiązaniu wodorowym ($NH_3 \rightarrow H \dots O$). W dwóch wymienionych przypadkach donorem w wiązaniu wodorowym jest tlen powierzchniowy ($O \rightarrow H \dots NH_3$). Z obliczeń wynika więc, że wszystkie powierzchnie V_2O_5 mogą brać udział w redukcji NO_x bowiem powstaje na nich jon NH_4^+ umożliwiający aktywację gazowego NO_x .

INNE WAŻNE OSIĄGNIĘCIA W ROKU 2006:

Prace organizacyjne

W roku 2006 zorganizowano 9 konferencji i posiedzeń naukowych, Dzień Otwarty Instytutu oraz stoisko na Krakowskim Festiwalu Nauki (w załączeniu reprodukcje plakatów i okładek materiałów).

Działalność popularyzatorska

Dzień Otwarty Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie 22 października 2004

Główną ideą zorganizowania w dniu 24 października 2006, corocznego, piątego z kolei Dnia Otwartego Instytutu było przekonanie, że upowszechnianie wśród społeczeństwa informacji o badaniach prowadzonych w laboratoriach naukowych jest niezbędnym warunkiem budowania aprobaty społecznej dla inwestycji dokonywanych w sferze nauki, zarówno przez instytucje państwowe, jak i prywatne.

W imprezie wzięło udział około 1300 osób. Odwiedzający mieli okazję wysłuchać następujące wykłady, z których każdy powtarzany był dwukrotnie:

- prof. A. Bielańskiego "Węgiel, pierwiastek o stu obliczach"
- mgr S. Jakiły "Nasłuch materiałów"
- lek. J. Szaleniec i mgr M. Szaleńca "Perpetuum mobile"
- dr L. Szyk-Warszyńskiej "Nano i mikrocząstki w naszym otoczeniu"

W laboratoriach prezentowane były doświadczenia pokazujące zakres tematyki badawczej Instytutu:

- Jako kataliza pomaga chronić środowisko?
- Cement romański – odkryty na nowo
- Pomiar potencjału elektrycznego metodą wirującej płytki
- Magiczne rurki o strukturze plastra miodu
- Temperatura, ciśnienie i my
- Powierzchnia, cienkie warstwy i nanostruktury
- Badania produktów wybuchu wulkanu metodą dyfrakcji rentgenowskiej
- Minerale w ochronie zdrowia i środowiska naturalnego
- Liofilizacja, czyli sposób na dobry katalizator, kawę rozpuszczalną i jedzenie dla aktywnych
- Odkryj wszechobecny świat koloidów
- Co to są nanokapsułki?
- Po co badać procesy osadzania?
- Zwilżalność – które powierzchnie lubią wodę?
- Efekt fotoelektryczny w półprzewodnikach, czyli jak umyć okna nie ruszając się z fotela?
- Czym można zastąpić krew – czyli rozpuszczalniki fluorowe w katalizie homogenicznej
- Chemia komputerowa, czyli jak obliczenia wzbogacają wiedzę na temat procesów katalitycznych?
- Adsorpcja i jej zastosowania
- Czy czarne może być kolorowe?
- Ciekawe doświadczenia chemiczne, cz. I i II

Audycje radiowe i telewizyjne

1. Maciej Szaleniec, "Festiwal Nauki i 1000 sposobów na nieśmiertelność" – audycja radiowa „Przed Hejnałem” w Radiu Kraków, 12 maja 2006.

Wykłady popularno-naukowe

1. Ł. Bratasz "Nauka ratuje zabytki w Grocie Św. Pawła w Efezie", Festiwal Nauki 2006, Kraków
2. D. Rutkowska-Żbik "Jak teoretyk widzi powierzchnię katalizatora?", Festiwal Nauki 2006, Kraków
3. M. Szaleniec "1000 sposobów na nieśmiertelność", Festiwal Nauki 2006, Kraków
4. M. Szaleniec "1000 sposobów na nieśmiertelność", VIII Liceum Ogólnokształcące, Kraków
5. M. Szaleniec "Alchemia - wiedza tajemna, magia czy nauka,", Festiwal Nauki 2006, Kraków
6. L. Szyk-Warszyńska "Nano i mikrocząstki w naszym otoczeniu", Festiwal Nauki 2006, Kraków
7. P. Warszyński "Nanocząstki w naszym otoczeniu – nadzieje i zagrożenia", panel dyskusyjny "Dekada UNESCO Edukacji dla Zrównoważonego Ekologicznie Rozwoju Społeczno-Gospodarczego w aspekcie poprawy stanu środowiska i warunków życia człowieka", Festiwal Nauki 2006, Kraków

Organizacja konferencji i posiedzeń naukowych (załączono odpowiednie materiały)

1. Zebranie koordynacyjne projektu MNiI 3 T09B 083 29, Kraków, 28 stycznia 2006 (dr B. Jachimska)
2. ROCEM EC Project Meeting, Kraków, 16-17 lutego 2006
3. 4th CONCORDE Workshop “New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts”, Kraków, 24-25 lutego 2006. (doc. B. Sulikowski)
4. 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków, 15-18 marca 2006 (doc. B. Sulikowski)
5. International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków, 28 maja-1 czerwca 2006 (dr A. Kowal, doc. P. Warszyński)
6. 6th International Symposium: Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, ISSHAC-6, Zakopane, 28 sierpnia-2 września 2006 (prof. W. Rudziński) [współorganizacja z UMCS i PTChem]
7. Seminar on X-Ray Techniques in Investigations of the Objects of Cultural Heritage, Kraków, 28-29 września 2006 (dr hab. W. Łasocha)
8. IDECAT EC Project Governing Board Meeting, Kraków, 12-12 października 2006 (prof. M. Witko)
9. Zebranie koordynacyjne projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-116/T09/2004, Kraków, 20 października 2006 (prof. M. Witko)
10. Dzień Otwarty Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 24 października 2006 (doc. M. Derewiński)

DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA INSTYTUTU

Innowacyjne katalizatory do przeróbki węglowodorów

1. Utleniające odwodornienie propanu na układach $[\text{VO}_x]_n/\text{nośnik porowaty}$

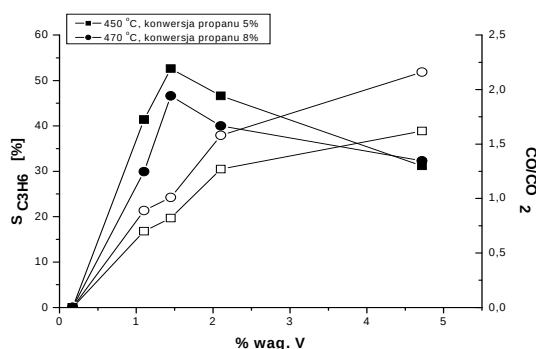
(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, mgr Katarzyna Samson, tech. Irena Gressel, dr hab. Stanisław Dźwigaj – Université Pierre et Marie Curie Paris VI)

Celem badań było określenie właściwości katalitycznych w reakcji utleniającego odwodornienia propanu, UOW, katalizatorów VSi β zawierających różne ilości wanadu (0.17-4.7% wag.V) oraz porównanie ich z właściwościami fizykochemicznymi, określonymi metodami spektroskopii UV-vis (koordynacja wanadu w grupach VO_x), rozkładu izopropanolu (charakter kwasowo-zasadowy powierzchni) i termoprogramowanej redukcji C_3H_8 TPR (redukowalność). Takie postępowanie miało na celu wskazanie aktywnych i selektywnych w reakcji UOW propanu centrów wanadowych znajdujących się w dobrze zdefiniowanej, trudnoredukowalnej matrycy zeolitu Si β . Katalizatory przygotowane przez dr S. Dźwigaję otrzymano metodą dwustopniowej syntezy wprowadzając wanad (z NH_4VO_3) do zdealuminowanego komercyjnego zeolitu β . Warunki testu katalitycznego były następujące: reaktor przepływowy połączony z chromatografem gazowym (detektor TCD), 7.1% obj. C_3H_8 w powietrzu, 0.5 ml katalizatora (rozcieńczonego 1:1 kwarcem), temperatury reakcji UOW propanu: 420-450°C.

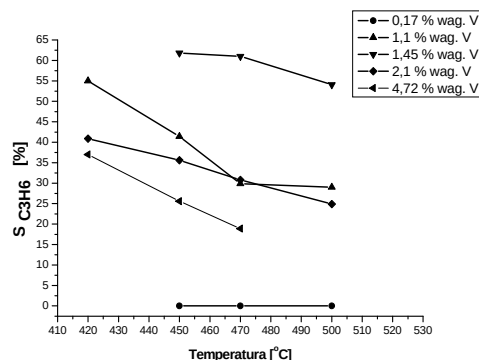
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że aktywność i selektywność testowanych w reakcji UOW propanu katalizatorów VSi β (Rys.1 i 2) zależy od ilości wprowadzonego wanadu oraz od koordynacji wanadu w grupach VO_x .

Dla próbki zawierającej izolowane tetraedry VO_x (pasma UV-vis 265 i 340 nm) w matrycy zeolitu Si β , przy najniższej zawartości wanadu 0.17% wag., jedynym produktem reakcji UOW propanu jest CO_2 . Natomiast katalizatory zawierające wyższe stężenie wanadu w koordynacji tetraedrycznej (preparaty 1.1 i 1.45% wag.V) są aktywne i selektywne do propenu, przy czym najwyższe selektywności do olefiny otrzymano dla próbki 1.45% wag.V: 56.0%, przy konwersji propanu 5.0% i w temperaturze 470°C. Selektywność do propenu spada wraz ze wzrostem ilości wanadu w matrycy zeolitu Si β , czemu towarzyszy pojawienie się wanadu w koordynacji oktaedrycznej (pasma UV-vis 400-480 nm) oraz wzrost kwasowości powierzchni (ilości powstającego z rozkładu izopropanolu propenu).

Badania C_3H_8 TPR dla próbek zawierających wyższe ilości wanadu w koordynacji tetraedrycznej w grupach V-O-Si wykazały powstawanie powyżej 420°C propenu i wody; brak w produktach redukcji tlenków węgla CO_x wskazuje na wyłączny udział tlenu sieciowego katalizatorów VSi β w powstawaniu produktów selektywnego utleniania.



Rys.1 Selektywność do propenu (■, ●) i stosunek CO/CO_2 (□, ○) w temperaturze reakcji 450°C i 470°C w funkcji zawartości wanadu w próbkach

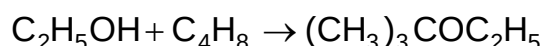


Rys.2 Selektywności do propenu (czas kontaktu $\tau = 1\text{s}$) w zależności od temperatury reakcji dla katalizatorów VSi β

2. Badania mechanizmu syntezy eteru etylo-tert-butyłowego (ETBE) przez addycję etanolu do izobutenu na heteropolikwasie typu Dawsona jako katalizatorze

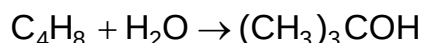
(prof. dr Adam Bielański, dr inż. Anna Micek-Ilnicka)

Celem prac było zbadanie kinetyki i zaproponowanie mechanizmu reakcji otrzymywania eteru etylo-tert-butyłowego (ETBE) powszechnie stosowanego jako dodatek przeciwstukowy do benzyn samochodowych. Jako katalizator zastosowano jeden z heteropolikwasów - bezwodny heteropolikwas typu Wellsa-Dawsona ($H_6P_2W_{18}O_{62}$). Reakcję syntezy eteru z etanolu i izobutenu przeprowadzono w fazie gazowej w temperaturze $40^{\circ}C$, stosując reaktor różniczkowy:



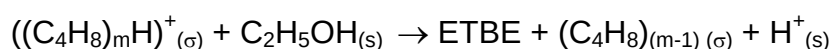
Dane literaturowe dotyczyły wyłącznie reakcji w fazie ciekłej i wskazywały, że obecność wody w układzie obniża szybkość syntezy eteru prowadzonej na makroporowatych żywicach jonowymiennych. Z kolei usunięcie wody z etanolu (przejście od etanolu azeotropowego do absolutnego) w procesie technologicznej produkcji ETBE jest bardzo kosztowne. Dlatego też wydawało się istotne określenie wpływu wody na kinetykę tego procesu.

Równolegle z reakcją syntezy ETBE w obecności pary wodnej powstaje alkohol tert-butyłowy (TBA):



Szybkość syntezy ETBE przebadano w zakresie ciśnień wody 0.01-9.5 kPa, czyli 0.07-18 % wag. H_2O w etanolu. Selektywność do ETBE spada do 50% ze wzrostem ciśnienia wody do 9 kPa, podczas gdy selektywność do TBA istotnie wzrasta. Konwersja izobutenu do ETBE szybko spada ze wzrostem ciśnienia wody, podczas gdy konwersja C_4H_8 do TBA dla p_{H_2O} w zakresie 0.01 do 3 kPa rośnie, a następnie osiąga plateau.

Reakcja syntezy ETBE przebiega z udziałem centrów protonowych heteropolikwasu. Według zaproponowanego modelu stężenie wspomnianych wolnych protonów ulega zmniejszeniu na skutek silnego wiązania ich w klasterach etanolu $[(C_2H_5OH)_nH^+]_{(s)}$, wody $[(H_2O)_qH^+]_{(s)}$, czy w mniejszym stopniu w klasterach izobutenu $[(C_4H_8)_mH^+]_{(\sigma)}$, które ze względu na sorpcję powierzchniową (σ) izobutenu tworzą się tylko na powierzchni katalizatora, w przeciwieństwie do klasterów etanolu i wody powstających łatwo w objętości (s) kryształitów heteropolikwasu. Powyższy model tłumaczy spadek szybkości syntezy ETBE (r_{ETBE}) ze wzrostem ciśnienia etanolu, co prowadzi do ujemnego rzędu reakcji względem etanolu. Z kolei zaobserwowano wzrost szybkości r_{ETBE} ze wzrostem ciśnienia izobutenu, czyli ze wzrostem stężenia karbokationów $[(C_4H_8)_mH^+]$. Reakcja syntezy ETBE należy do klasy reakcji elektrofilowej addycji, które zgodnie z mechanizmem przyjętym w chemii organicznej zachodzą z wytworzeniem karbokationu jako produktu pośredniego:



3. Wpływ struktury lakunarnej anionu typu Keggina heteropolikwasu $H_3PMo_{12}O_{40}$, po wprowadzeniu jonów Fe, Mn i Co w pozycję atomu addenda na aktywność i selektywność reakcji utleniania węglowodorów

(prof.dr Jerzy Haber, dr inż. Katarzyna Pamin, dr Jan Połtowicz)

Heteropolikwasy, dzięki swojej wielofunkcyjności łączącej właściwości kwasowe z właściwościami redoksowymi, mogą być wykorzystywane w reakcjach wieloetapowych takich jak utlenianie słabo reaktywnych związków organicznych. Wprowadzenie metalu przejściowego do struktury heteropolikwasu zmienia właściwości utleniające katalizatorów. Tak podstawione heteropolizwiązki wykazują wiele podobieństw do kompleksów metaloorganicznych zawierających makrocycliczne ligandy. Struktura heteropolikwasu z podstawionym atomem addenda wykazuje wiele podobieństw do struktury metaloporfiryny. Najbardziej aktywnymi metaloporfirinami stosowanymi w procesach utleniania węglowodorów są porfiryny manganu, żelaza i kobaltu i przez analogię można oczekiwać, że nieorganiczne metaloporfiryny tj. modyfikowane metalami przejściowymi (Mn, Fe, Co) heteropolizwiązki będą również aktywne w tej reakcji. Właściwości heteropolizwiązków, a szczególnie trwałość i odporność na czynniki utleniające oraz możliwość pracy zarówno w rozpuszczalnikach polarnych jak i niepolarnych może pozwolić na otrzymanie katalizatorów, które będą miały zastosowanie w reakcjach utleniania węglowodorów cyklicznych.

Pierwszy etap pracy był związany z wprowadzaniem kationów metali przejściowych w pozycję addenda struktury lakunarnej kwasu $H_3PMo_{12}O_{40}$. Do otrzymanej wyjściowej struktury lakunarnej $(n-Bu_4N)_4H_3PMo_{11}O_{39}$ zostały wprowadzone kationy Mn^{2+} i Co^{2+} . Natomiast w przypadku reakcji z jonami Fe^{2+} , zamiast odpowiednio podstawionej struktury lakunarnej, otrzymano mieszaninę dwóch związków. Świadczy to o kinetycznej niestabilności zredukowanej formy struktury wyjściowej $(n-Bu_4N)_4H_3PMo_{11}O_{39}$, która w obecności soli żelazawych ulega rozkładowi. W wyniku syntezy otrzymane zostały następujące struktury: $(n-Bu_4N)_4H_3PMo_{11}O_{39}$, $(n-Bu_4N)_4HPMo_{11}Mn(L)O_{39}$ i $(n-Bu_4N)_4HPMo_{11}Co(L)O_{39}$, gdzie L=ligand. Badane katalizatory zostały scharakteryzowane za pomocą analizy termicznej, rentgenograficznej, spektroskopii FTIR i UV-Vis.

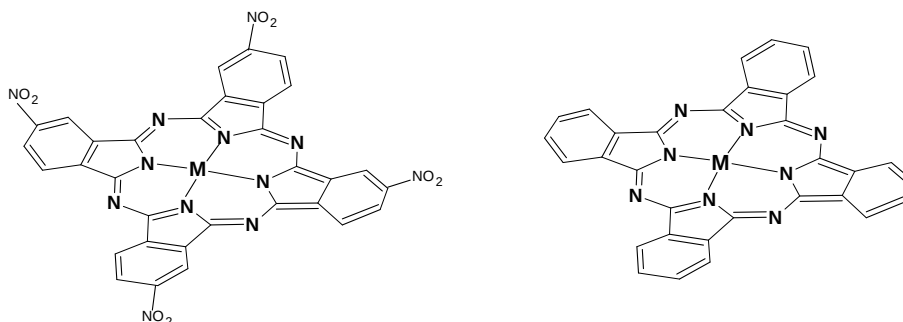
Celem badań katalitycznych było określenie wpływu kationów metali przejściowych w pozycji addenda w strukturze heteropolizwiązków na ich aktywność i selektywność w reakcji utleniania węglowodorów. Katalizatory były badane w reakcji utleniania cyklooktanu powietrzem i pod zwiększonym ciśnieniem oraz epoksydacji cykloheksenu tlenem molekularnym w obecności aldehydu izobutyloвого. Reakcja utleniania była prowadzona w temperaturze 120°C przez 6 godzin pod ciśnieniem 10 atm.. Produktami tej reakcji był cyklooktanol i cyklooktanon. Wprowadzenie metalu przejściowego w pozycję addenda struktury lakunarnej wpłynęło na zmianę selektywności otrzymanych produktów. Z kolei reakcja epoksydacji cykloheksenu była prowadzona w temperaturze pokojowej przez 4 godziny pod ciśnieniem 1 atm tlenu. Głównym produktem reakcji był tlenek cykloheksenu. Otrzymane wyniki wskazują, że reakcja zachodzi według mechanizmu podobnego jak w przypadku reakcji katalizowanej przez cytochrom P-450.

4. Badanie aktywności katalitycznej ftalocyjanin kobaltu, manganu i żelaza z różnymi podstawnikami w pierścieniu kompleksu w reakcji hydroksylacji węglowodorów z tlenem molekularnym

(prof. dr Jerzy Haber, dr Jan Połtowicz, dr inż. Katarzyna Pamin)

Ftalocyjaniny są ligandami czterokleszczowymi N_4 i analogami porfiryn. Wiadomo, że ich kompleksy z metalami wykazują aktywność katalityczną w procesach utleniania węglowodorów, a ostatnio obserwuje się wzrost zainteresowania ich kompleksami z podstawnikami w makrocyklicznym pierścieniu ze względu na nowe sposoby syntezy.

Celem zadania badawczego było określenie właściwości katalitycznych metaloftalocyjanin w procesie utleniania cyklooktanu tlenem molekularnym w warunkach zbliżonych do warunków prowadzenia procesów przemysłowych. Jako katalizatory testowano kompleksy ftalocyjaninowe manganu, żelaza, kobaltu, niklu i miedzi $MnPc$, $FePc$, $CoPc$, $NiPc$, $CuPc$, oraz ftalocyjaniny z podstawnikami nitrowymi i chlorkowymi w makrocyklicznym pierścieniu: $Mn(NO_2)_4Pc$, $Fe(NO_2)_4Pc$, $Co(NO_2)_4Pc$ i $FeCl_{16}Pc$. Proces prowadzono w temp. $120^\circ C$ i pod ciśnieniem 10 atm.



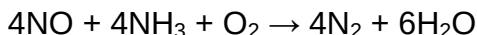
Głównym produktem utlenienia cyklooktanu tlenem molekularnym był cyklooktanon ale otrzymano także niewielką ilość cyklooktanolu. Wszystkie użyte metaloftalocyjaniny wykazywały aktywność katalityczną w badanej reakcji. Stwierdzono również, że metaloftalocyjaniny z podstawnikami $Mn(NO_2)_4Pc$, $Fe(NO_2)_4Pc$, $Co(NO_2)_4Pc$ i $FeCl_{16}Pc$ są bardziej aktywne niż metalocyjaniny bez podstawników. Największą aktywność katalityczną wykazywała ftalocyjanina żelaza $FeCl_{16}Pc$, która posiadała 16 podstawników chlorkowych w pierścieniu. Wykonano również cykliczną woltamperometrię badanych katalizatorów oraz badania spektroskopowe metodą UV-Vis. Otrzymane wyniki pokazują, że najbardziej aktywnymi katalizatorami badanej reakcji są metaloftalocyjaniny zawierające podstawniki silnie ściągające elektrony z pierścienia ftalocyjaninowego. Wprowadzenie do pierścienia ftalocyjaniny podstawników elektrodonorowych powoduje modyfikacje właściwości katalitycznych tych kompleksów. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku metaloporfiryn.

**Fizykochemia metalicznych i tlenkowych
monowarstw i nanoklasterów**

1. Badanie aktywności katalitycznej różnych krystalograficznych płaszczyzn V_2O_5

(prof. dr hab. Małgorzata Witko)

Katalizatory wanadowe mają szerokie zastosowanie w ochronie środowiska, m.in. do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (NO_x) w obecności amoniaku. Powszechne zastosowanie katalizatorów opartych na tlenkach wanadu do tego procesu wynika również z faktu ich wysokiej odporności na zatrucie tlenkami siarki. Wspomniany wyżej proces zachodzi wg reakcji:

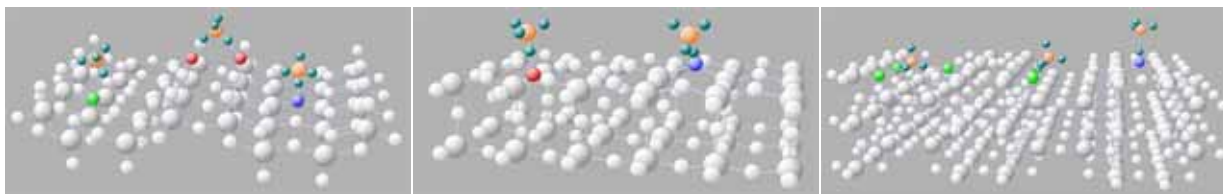


Mechanizm tej prostej reakcji, w której tlenek azotu jest redukowany do czystego azotu i wody, jest od dawna szczegółowo badany, zarówno na drodze badań teoretycznych, jak i eksperymentalnych. Obecnie rozpatrywane są 3 mechanizmy: Eley'a-Rideala, Langmuira-Hinschelwooda oraz ich hybryda. We wszystkich wymagana jest obecność zaadsorbowanego NH_3 w postaci jonu NH_4^+ , który łatwo aktywuje cząsteczki NO_x . Centra aktywne odpowiedzialne za adsorpcję amoniaku na V_2O_5 nie są do końca zidentyfikowane.

Celem przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych było zbadanie adsorpcji NH_3 na powierzchniowych grupach hydroksylowych, mogących istnieć na różnych nisko-indeksowych płaszczyznach (010), (001) oraz (100) V_2O_5 . Obliczenia wykonano metodą ab initio DFT, w przybliżeniu nielokalnym (GGA-RPBE). Jako modele wykorzystano powierzchniowe klastery, w których zerwane wiązania wysycono atomami wodoru.

Wyniki obliczeń pokazują, że amoniak ulega stabilizacji na wszystkich powierzchniowych grupach OH istniejących na nisko-indeksowych powierzchniach V_2O_5 , tworząc wiązania wodorowe. Energie adsorpcji wahają się od około -0.38 eV do -3 eV w zależności od rodzaju centrum adsorpcyjnego i powierzchni. Wiązania wodorowe stabilizujące zaadsorbowany amoniak mogą być jedno-, dwu-, trój- w więcej centrowe w zależności od miejsca powierzchniowej grupy OH. Na wszystkich centrach adsorpcyjnych z wyjątkiem okolicy centrum O(2) na powierzchniach (100) i (001) produktem adsorpcji NH_3 jest jon NH_4^+ , a powierzchniowe grupy OH zachowują się w jako grupy wodoru-akceptorowe w wiązaniu wodorowym ($NH_3 \rightarrow H \dots O$). W dwóch wyszczególnionych przypadkach donorem w wiązaniu wodorowym jest tlen powierzchniowy ($O \rightarrow H \dots NH_3$). Zarówno więc mechanizm adsorpcji amoniaku, jak i geometrie zaadsorbowanego amoniaku są różne. Tworzące się wiązania wodorowe mają różną moc od silnych, poprzez umiarkowane do słabych.

Obliczenia adsorpcji amoniaku pokazują, że nie tylko powierzchnia (010) może brać udział w redukcji NO_x lecz również dwie pozostałe koordynacyjnie niewysycone powierzchnie (001) oraz (100). Na wszystkich bowiem powstaje jon NH_4^+ umożliwiającą aktywację gazowego NO_x .



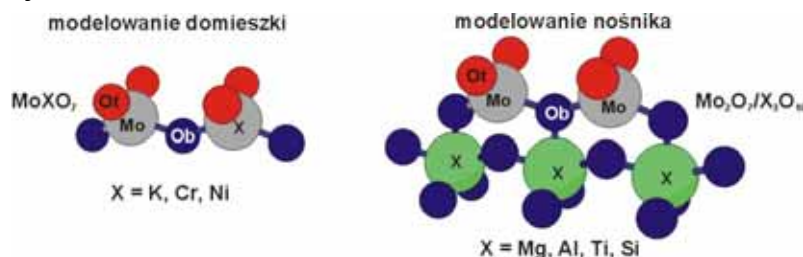
Rys.1 Adsorpcja NH_3 na (010), (100) i (001) powierzchniach V_2O_5

2. Wpływ domieszek na strukturę elektronową katalizatorów molibdenowych

(dr Renata Tokarz-Sobieraj)

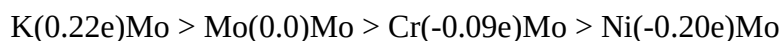
Właściwości katalityczne układów zależą ściśle od właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni katalizatora, które decydując o sile i charakterze oddziaływania powierzchnia-substrat oraz powierzchnia-produkt wpływają na transformację substratu oraz desorpcję produktu z powierzchni. Właściwości te można modyfikować poprzez domieszkowanie katalizatora, bądź umieszczenie go na nośniku

Celem obliczeń było badanie struktury elektronowej układów Mo-O z dodatkiem jonów domieszek oraz osadzonych na nośnikach. Jako domieszki przebadano jony o różnej w stosunku do Mo(1.3) elektroujemności (K(0.9), Ni(1.8), Cr(1.6)), natomiast jako nośniki - układy o różnorodnym kwasowo-zasadowym charakterze (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO). Układ Mo-O modelowano przy pomocy klastra Mo₂O₇, który tworzą dwa tetraedry molibdenowe połączone narożem. W przypadku modelowania domieszki jeden z atomów Mo zastępowany był jonem innego metalu. W przypadku zaś modelowania efektu nośnika, klastery Mo₂O₇ osadzony był na klastrze X₃O₁₀ modelującym nośnik (X=Mg, Al, Ti, Si). Oba modele przedstawiono na rysunku. Wykonano również obliczenia adsorpcji różnych ugrupowań Mo-O (MoO₄, MoO₅, Mo₂O₇) na Al₂O₃. Obliczenia przeprowadzono metodą ab-initio DFT, w przybliżeniu nielokalnym (GGA-RPBE). Właściwości centrów dyskutowano jako funkcję liczby i typu koordynacji.



Wyniki obliczeń pokazują, że jony domieszki/nośnika zmieniają właściwości i siłę wiązania obecnych na powierzchni centrów aktywnych, zarówno metalicznych, jak i tlenowych (mostkowych (Ob), terminalnych (Ot)).

Wprowadzenie potasu (K) jako domieszki do klastra Mo-O, powoduje redukcję centrów Mo i wzrost nukleofilowości centrów Ot i Ob. Obecność Cr czy Ni w klastrze powoduje wzrost ładunku dodatniego na centrach Mo, ma natomiast niewielki wpływ na zasadowość centrów tlenowych. Biorąc ugrupowanie Mo₂O₇ jako jednostkę modelową, wyznaczona teoretycznie wielkość przepływu elektronów do ugrupowania MoO₄, która zmienia się w szeregu:



W przypadku umieszczenia klastra Mo-O na nośnikach, zmiany w strukturze elektronowej mają charakter lokalny i dotyczą prawie wyłącznie centrów skoordynowanych bezpośrednio z nośnikiem (jony Mo i tleny Ob). Wszystkie badane nośniki powodują nieznaczne obniżenie zasadowości centrów mostkowych. Obecność Mg obniża kwasowość centrów Mo, podczas gdy Ti, Si nieznacznie ją podwyższa, w obecności Al ładunek na Mo praktycznie się nie zmienia. Transfer elektronów z nośnika do klastra Mo-O jest największy dla Mg(0.18e).

Wyznaczona energia adsorpcji różnych ugrupowań Mo-O na nośniku Al₂O₃ sugeruje, że preferowanym ugrupowaniem na tym nośniku są tetraedry molibdenowe (zarówno mono, jak i dioxo).

3. Badanie wymiany tlenu z powierzchnią katalizatorów wanadowych naniesionych na tlenek tytanu - redukcja, reutlenienie, adsorpcja

(doc. dr hab. Jerzy Słoczyński, dr Ryszard Grabowski, dr Antonina Kozłowska, dr Renata Tokarz-Sobieraj, prof. dr hab. Małgorzata Witko, tech. Zofia Czuła)

Jednym z najważniejszych problemów koniecznych do zrozumienia mechanizmu działania katalizatora w reakcji utleniającego odwodornienia (ODH) alkanów jest natura aktywnego tlenu oraz procesy, które prowadzą do zmiany jego stężenia powierzchniowego.

Badania procesów utleniania i adsorpcji tlenu prowadzone były na katalizatorze V_2O_5/TiO_2 czystym oraz promotowanym potasem (VTiO i KVTiO). Do badań szybkości redukcji oraz utleniania używana była mikrowaga próżniowa firmy Sartorius S 3D-V. Duża objętość układu próżniowego zapewniała praktycznie izobaryczne warunki pomiarów.

Oddziaływanie tlenu cząsteczkowego z powierzchnią katalizatora wanadowego było także modelowane teoretycznie.

Wcześniejsze badania zmian potencjału powierzchni powyższych katalizatorów pokazały, że powyżej 550 K na powierzchni istnieją jedynie nukleofilowe formy tlenu $O^{2-}_{(s)}$.

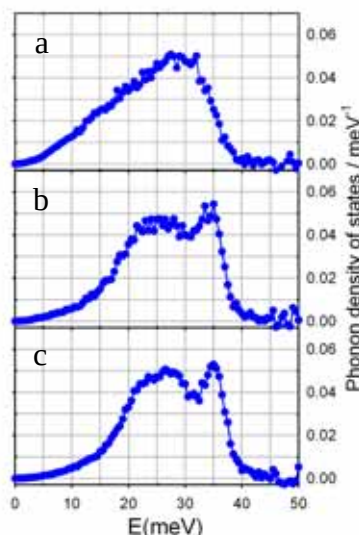
Otrzymane wyniki eksperymentalne zostały w pełni potwierdzone poprzez przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne. Najważniejsze otrzymane wyniki można przedstawić następująco:

- Redukcja tlenu wanadu osadzonego na anatazie wodorem jak też przy pomocy próżni prowadzi do powstania wakancji tlenowych.
- Reutlenienie katalizatorów składa się z dwóch etapów. Szybkiemu procesowi reutlenienia towarzyszy proces powolny reutlenienia, który jest związany z utlenieniem wakancji tlenowych dyfundujących z sieci nośnika TiO_2 .
- Reutlenienie wakancji tlenem gazowym jest związane z jego dysocjacją na powierzchni katalizatora i prowadzi do utworzenia nukleofilowych form tlenu (O^{2-}).
- Tlen nie adsorbuje się na powierzchni utlenionego katalizatora w postaci dodatkowych atomów. Wnioski te wynikają zarówno z wyników badań eksperymentalnych, jak i teoretycznych.
- Nukleofilowy tlen powierzchniowy jest odpowiedzialny zarówno za tworzenie propenu, jak i spalanie propanu/propenu w reakcji ODH propanu na katalizatorach wanadowych naniesionych na tlenek tytanu.
- Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że równolegle badania eksperymentalne i teoretyczne pozwalają lepiej zrozumieć zjawiska zachodzące na powierzchni katalizatora.

4. Właściwości strukturalne i dynamika w epitaksjalnych nanostруктурach metalicznych i tlenkowych badane z użyciem skaningowej mikroskopii tunelowej i promieniowania synchrotronowego

(prof. dr hab. Józef Korecki, dr inż. Nika Spiridis, dr Tomasz Ślęzak, mgr inż. Kinga Freindl)

Fonony i dynamika sieci na powierzchni Fe(110)/W(110).



Dynamika sieci na powierzchni to zagadnienie, które bada się od pół wieku. Standardowe metody badania fononów takie jak np. nieelastyczne rozpraszanie neutronów nie mają wymaganej czułości i dlatego znajomość spektralnej gęstości fononów na powierzchni koniecznej dla znalezienia funkcji termodynamicznych pochodzi z teorii. Rozwinięcie metody nieelastycznego jądrowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego w warunkach ultra wysokiej próżni (zasługa projektu Dynasync) pozwoliło na wyznaczenie powierzchniowych gęstości stanów fononowych (PDOS) dla Fe(110) i znalezienia profilu rozkładu PDOS w funkcji głębokości. Powierzniowe gęstości stanów fononowych (a) różnią się w sposób istotny od głębszych warstw, a efekty powierzchniowe są wygaszone już w zasadzie w drugiej warstwie (b). Głębsze warstwy reprezentują zachowanie materiału litego (c). Stwierdzono ponadto, że na powierzchni

PDOS w kierunku [001] różni się w sposób istotny od kierunku [110], co może skutkować anizotropią właściwości elastycznych. Pomiary PDOS stały się podstawą do znalezienia właściwości termoelastycznych atomów Fe w pobliżu powierzchni. Określono takie parametry jak: średnie stałe siłowe, średnia amplituda drgań atomów powierzchniowych oraz funkcje termodynamiczne (entropię wibracyjną, średnie energie stanów fononowych, ciepło właściwe). We współpracy z IFJ PAN zinterpretowano otrzymane wyniki w oparciu o obliczenia z pierwszych zasad uzyskując doskonałą zgodność pomiędzy teorią i doświadczeniem.

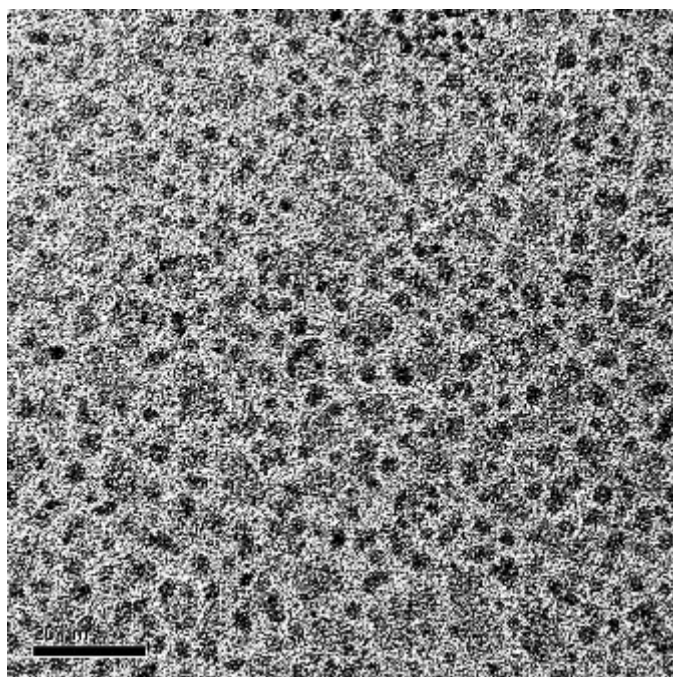
Struktura i morfologia warstwy granicznej Fe/MgO.

Układ epitaksjalny Fe/MgO ma istotne znaczenie technologiczne dla preparatyki innych układów nanometrowych (Fe służy bardzo często jako warstwa zarodkowa), a także jako potencjalny element złączy tunelowych w zastosowaniach spintronicznych. Wzrost nanostruktur zależy w istotny sposób od stopnia przygotowania podłoża MgO. Badano właściwości strukturalne i magnetyczne nanostruktur Fe otrzymywanych na polerowanych i łupanych podłożach MgO. Obrazy LEED wskazują na granularną strukturę adsorbatu potwierdzoną pomiarami niskokątowego rozpraszania promieniowania X (GISAXS) z użyciem źródła synchrotronowego dla próbek otrzymywanych na podłożach polerowanych. Analiza pomiarów GISAXS pozwoliła na określenie ewolucji rozmiarów i morfologii nanocząstek (rozmiary lateralne rzędu 5-10 nm, wysokość 1-8 nm) w funkcji czasu wygrzewania do 600°C. Stwierdzono ponadto, że w procesie koalescencji przy niskich temperaturach dominuje mechanizm dyfuzji klasterów, podczas gdy dla wysokich temperatur obserwuje się tak zwane dojrzewanie Ostwalda. Przeprowadzono też analizę właściwości warstwy granicznej Fe/MgO dla obu typów podłoży z zastosowaniem spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji (CEMS). Stwierdzono, że dla podłoży polerowanych żelazo w warstwie granicznej zachowuje charakter metaliczny podczas gdy dla podłoży łupanych warstwę graniczną stanowi dwuwymiarowy film tlenkowy o stechiometrii FeO.

5. Badania topografii powierzchni metali i tlenków w skali nanometrów

(dr Andrzej Kowal)

Badano sposób otrzymywania oraz właściwości koloidów metali o cząstkach w wymiarze nanometrów oraz metalicznych nanoklasterów ze względu na ich potencjalne zastosowanie w katalizie i elektrokatalizie. W okresie sprawozdawczym badano materiały zawierające nanocząstki Pt, Pt-Ru - czyste oraz pokryte klasterami SnO_2 . Określono ich możliwe zastosowania jako anod w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych zasilanych etanolem (w literaturze anglojęzycznej oznaczanych DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell). Drogą redukcji odpowiednich wodorotlenkowych koloidów w roztworze glikolu etylenowego w podwyższonej temperaturze otrzymano stabilne nanoklaster Pt, Pt-Ru, SnO_2 bez dodatku stosowanych zazwyczaj stabilizujących detergentów. Ilość oraz rozkład wielkości nanocząstek wyznaczano stosując transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) [patrz poniżej obraz uzyskany dla nanocząstek Pt-Rh] oraz skaningową mikroskopię tunelową (STM).



Stwierdzono, że średnia wielkość nanocząstek Pt oraz Pt-Rh zawarta jest w zakresie od 1 do 3 nm. Wielkości nanocząstek SnO_2 utworzonych wspólnie z nanocząstkami Pt-Rh zawarte są w zakresie 3 - 5 nm. Niezależnie stwierdzono, że wielkości nanocząstek Pt, Pt-Rh oraz SnO_2 wyznaczone metodą XRD dobrze korelują z wynikami uzyskanymi na podstawie obserwacji TEM.

W celu określenia elektrokatalitycznej aktywności otrzymanych nanocząstek zdeponowanych na węglu aktywnym Vulcan 72 zastosowano woltametrię cykliczną.

Gęstości prądu utlenienia etanolu, rejestrowane przy potencjale 0.35 V vs. NHE dla roztworów 0.5 M H_2SO_4 + 1 M etanol, wynosiły odpowiednio: 23, 30 i 68 mA/cm^2 dla elektrod: Pt, Pt-Rh i Pt-Rh/ SnO_2 . Można stwierdzić, że Rh oraz SnO_2 aktywuje w znacznym stopniu proces elektrochemicznego utleniania etanolu. Katalizator Pt-Rh/ SnO_2 zdeponowany na aktywnym węglu może być dobrym materiałem na anodę w niskotemperaturowym ogniwie paliwowym zasilanym etanolem (DEFC).

6. Elektrokatalityczne właściwości żeli z ditlenku tytanu domieszkowanego jonami metali przejściowych, otrzymanych techniką zol-żel

(dr hab. Paweł Nowak, mgr Dawid Wodka)

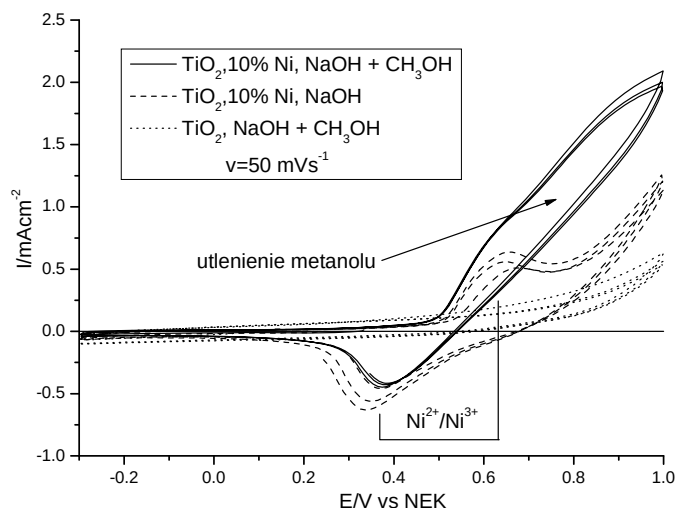
Przedmiotem badań była optymalizacja procedury otrzymywania oraz składu żeli ditlenku tytanu domieszkowanych jonami metali przejściowych, otrzymywanych metodą zol-żel, w celu zastosowania ich jako materiału wyjściowego do konstrukcji układów fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Wbudowanie jonów metali o właściwościach katalitycznych w warstwę powierzchniową TiO_2 może powodować tworzenie się centrów adsorpcyjno/reakcyjnych na powierzchni i ułatwiać zachodzenie reakcji utleniania zanieczyszczeń.

W badaniach skupiono się na metalach przejściowych, które wykazują właściwości katalityczne w reakcjach utlenienia związków organicznych (Ni, Cr, Mn), oraz w reakcji redukcji tlenu (Co, Ag). Domieszkowanie TiO_2 można stosunkowo łatwo przeprowadzić, jeśli otrzymuje się go metodą zol-żel i do roztworu, w którym prowadzi się hydrolizę prekursora (stosowano tetraizopropoksy tytanian) doda się jonów metalu domieszkującego. Przy zachowaniu odpowiedniej procedury postępowania (opracowanie takich procedur dla poszczególnych metali było bardzo istotnym elementem prowadzonych przez nas prac) otrzymuje się żele TiO_2 , w których jony metalu wbudowane są w strukturę żelu. Stosując wyżej przedstawioną preparatykę otrzymaliśmy stabilne żele TiO_2 zawierające do 10% (w stosunku do Ti) wymienionych wcześniej metali.

W roku 2006 prowadzono badania właściwości preparatów niekrystalicznych, otrzymanych przez wysuszenie żeli. Preparaty takie, niezależnie od tego, że mogą być materiałem wyjściowym do produkcji preparatów krystalicznych, mogą również znaleźć zastosowanie do immobilizacji materiałów biologicznych, jako materiały do konstrukcji sensorów, czy jako materiały elektrodowe w procesach elektrokatalitycznych. W literaturze mało jest informacji dotyczących aktywności materiałów niekrystalicznych w procesach fotokatalitycznych. Zagadnieniem tym zamierzamy zająć się w najbliższej przyszłości.

W procesie starzenia żel ulega procesowi polikondensacji, a suszenie powoduje utratę wody i w związku struktura żelu staje się bardziej zwarta, równocześnie przewodnictwo elektryczne żelu wzrasta. Umożliwia to zastosowanie żelu jako materiału elektrodowego i sprawdzenie jego właściwości elektrokatalitycznych. Badania takie prowadzono metodą woltamperometrii cyklicznej. Znaczną aktywność w procesach elektrouhlenienia związków organicznych wykazały żele domieszkowane jonami niklu. W procesie redukcji tlenu najlepsze właściwości wykazały elektrody z żeli domieszkowanych jonami kobaltu, a żele domieszkowane obydwojoma metalami wykazywały aktywność zarówno w reakcjach utlenienia związków organicznych jak i redukcji tlenu.

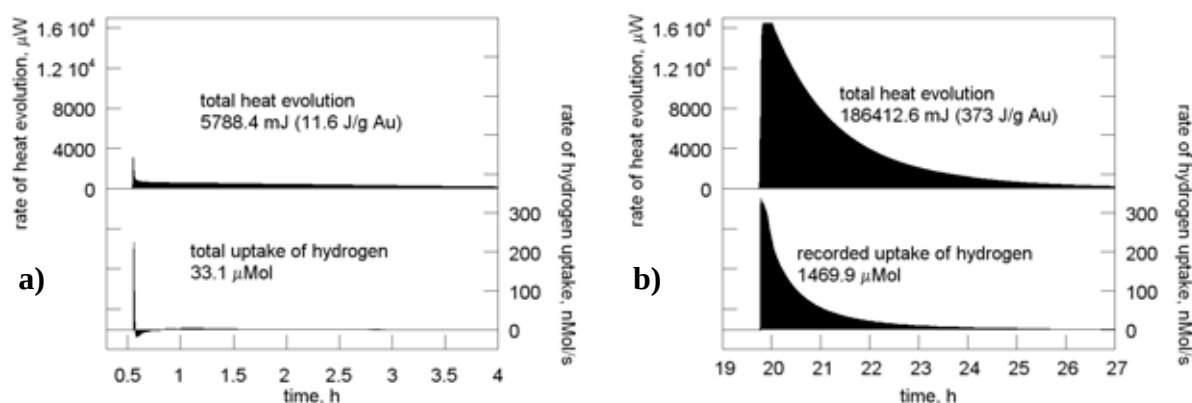
Rys. 1. Woltamperogramy cykliczne (3 pierwsze cykle) elektrod z węgla elektrodowego pokrytego cienką warstwą żelu TiO_2 wysuszonego w temperaturze 60°C w ciągu 16 godzin, niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami Ni^{2+} , w roztworach: $\text{NaOH } 0,01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $\text{NaOH } 0,01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} + \text{CH}_3\text{OH } 0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



7. Wyznaczanie efektów cieplnych oddziaływania gazów szlachetnych z powierzchnią katalizatorów metalicznych opartych na złocie metodą mikrokalorimetrii przepływowej

(prof. dr hab. Jerzy Haber, dr inż. Erwin Lalik)

Efekt cieplny adsorpcji wodoru na metalicznym złocie zależy od obecności gazów obojętnych na powierzchni sorbenta. W obecności azotu adsorpcja wodoru na powierzchni metalicznego złota jest procesem szybkim, ale ma charakter głównie sorpcji fizycznej i przebiega bez dysocjacji cząsteczki H_2 . Towarzyszy jej nieznaczny egzotermiczny efekt cieplny, a ilość sorpcji pozostaje w proporcji do powierzchni właściwej próbki. Sorpcja ma charakter w znacznym stopniu nieodwracalny, to znaczy desorpcja wodoru z takiej próbki pod normalnym ciśnieniem jest procesem powolnym i wymaga utrzymywania próbki przez wiele godzin w strumieniu czystego azotu. Okazuje się, że poddanie takiej próbki działaniu gazów szlachetnych takich jak hel lub argon powoduje, że kolejnej sorpcji wodoru towarzyszy nadspodziewanie wysoki egzotermiczny efekt cieplny, który można mierzyć w mikrokalorymetrze przepływowym, przy równocześnie znacznie zwiększonej ilości sorpcji. Zjawisko to jest przedmiotem prezentowanego sprawozdania.



Rys. 1. Sorpcja wodoru na proszku złota przed (a) i po (b) kontakcie złota z gazem szlachetnym (He), monitorowana *in situ* za pomocą mikrokalorimetru przepływowego.

Rysunek 1 przedstawia porównanie sorpcji wodoru na świeżej próbce złota (Rys. 1a) oraz na próbce poddanej działaniu helu (Rys. 1b) w temperaturze 110°C pod normalnym ciśnieniem. Wydzielanie ciepła sorpcji widoczne jest jako wzrost na krzywej kalorymetrycznej, a jednocześnie krzywa detektora cieplno-przewodnościowego (TCD) pokazuje ilość pochłanianego wodoru. Po pewnym czasie wydzielanie ciepła ustaje i obie krzywe wracają do swojej wyjściowej pozycji. Sorpcja wodoru na świeżej próbce metalicznego proszku złota (Rys. 1a) daje niewielki efekt 11.6 J/g Au, a odpowiadające jej ilość pochłanianego wodoru wynosi 33.1 μmol. Dramatycznie większy efekt cieplny widoczny jest podczas sorpcji na tej samej próbce poddanej działaniu helu (Rys. 1b). Egzotermiczny efekt wynoszący tutaj 373 J/g Au towarzyszy pochłanianiu 1469.9 μmol molekularnego wodoru. Podobne efekty "wzmocnienia" efektu cieplnego sorpcji wodoru obserwowano także przy użyciu argonu oraz kryptonu, a także, oprócz metalicznego złota, również na nanocząstkach złota osadzonych na nośnikach tlenkowych (TiO_2 , SiO_2). Podobnie, nadspodziewanie duże efekty egzotermiczne oddziaływania atomowego wodoru z zaadsorbowanymi formami gazów szlachetnych, były poprzednio obserwowane w naszej pracowni w tych samych warunkach podczas sorpcji na metalicznym palladzie. Szczegółowy mechanizm obserwowanego zjawiska pozostaje tematem dalszych badań.

8. Opis teoretyczny kinetyki dysocjatywnej adsorpcji gazów na aktywnych i nieaktywnych katalitycznie powierzchniach metali

(dr Tomasz Pańczyk, prof. dr hab. Władysław Rudziński)

Kinetyka dysocjatywnej adsorpcji gazów na powierzchniach metali jest jednym z podstawowych czynników determinujących aktywność wielu katalizatorów, w których fazą aktywną są krystality metali rozproszone na powierzchni (z reguły nieaktywnego) nośnika. Znany w literaturze fakt jest to, że za aktywność katalityczną danego metalu z reguły odpowiedzialne są pewne, ściśle określone, ściany krystalitu metalu – inne ściany wykazują znacznie niższą aktywność bądź zupełnie jej nie wykazują. Dlatego zrozumienie mechanizmu adsorpcji i dysocjacji na powierzchniach różnych ścian krystalograficznych jest zagadnieniem kluczowym w optymalizacji aktywności katalizatorów. W ramach zadania podjęta została próba zastosowania Statystycznej Teorii Transportu do opisu danych eksperymentalnych kinetyki adsorpcji dysocjatywnej na powierzchniach ścian wykazujących wysoką aktywność oraz niewykazujących aktywności. Dobrze znanym tego typu przypadkiem jest adsorpcja azotu na powierzchniach (111) oraz (100) żelaza. Układ ten ma jednocześnie istotne znaczenie praktyczne.

Analiza teoretyczna kinetyki adsorpcji w tym układzie oparta była na zastosowaniu Statystycznej Teorii Transportu. Ze względu na to, że współczynniki przyklejenia azotu na dla obu płaszczyzn krystalograficznych są bardzo niskie, do analizy kinetyki adsorpcji zaproponowano model, w którym transport molekuł aktywnych do powierzchni jest związany z częstotliwością uzyskiwania przez molekułę odpowiedniej orientacji w stosunku do powierzchni.

Eksperymentalne energie aktywacji dla obu płaszczyzn żelaza są niewielkie bądź nawet zerowe. Świadczy to o istnieniu bardzo dużych barier entropowych w procesie dysocjacji. W proponowanym modelu, bariery te są identyfikowane z częstotliwością przyjmowania przez molekułę odpowiedniej orientacji koniecznej do zajścia dysocjacji.

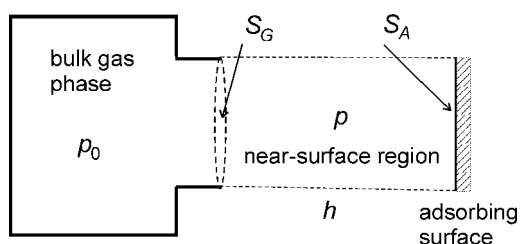
Gruntowna analiza teoretyczna kinetyki adsorpcji azotu na powierzchniach żelaza doprowadziła do zidentyfikowania bardzo ważnego czynnika kształtującego proces adsorpcji i dysocjacji. Stwierdzono istnienie bardzo silnych odpychających oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi atomami azotu, jak też i molekułami ulegającymi dysocjacji. Oddziaływania te są odpowiedzialne za tworzenie uporządkowanych struktur azotu na powierzchni, jak też i za wzrost całkowitej ilości zaadsorbowanej ze wzrostem temperatury.

Analiza czynników częstotliwości przyjmowania właściwej orientacji doprowadziła do raczej nieoczekiwanych rezultatów. Okazało się, że powierzchnia Fe(111) jest bardziej czuła na orientację molekuły azotu niż powierzchnia Fe(100), chociaż Fe(111) jest bardziej aktywna. Jednakże, dysocjacji azotu na powierzchni Fe(100) towarzyszy pewna bariera aktywacji ~ 15 kJ/mol, która z kolei jest praktycznie zerowa w przypadku Fe(111). A zatem, głównym czynnikiem odpowiedzialnym za niższą aktywność powierzchni (100) jest istnienie bariery aktywacji, która kompensuje mniejszą czułość tej powierzchni na orientację dysocjującej molekuły azotu.

9. Opis teoretyczny kinetyki adsorpcji gazów na ciałach stałych uwzględniający wpływ szybkości transportu do powierzchni ciała stałego

(dr Tomasz Pańczyk, prof. dr hab. Władysław Rudziński)

Przedmiotem zadania było badanie właściwości Statystycznej Teorii Transportu (SRT), zaproponowanej w latach osiemdziesiątych XX wieku przez Warda do opisu dynamiki procesów adsorpcji/desorpcji. Tego typu badania mają zastosowanie przede wszystkim w katalizie heterogenicznej, gdzie szybkość reakcji powierzchniowych często determinuje szybkość całej reakcji katalitycznej i jest podstawowym czynnikiem kształtującym aktywność katalizatorów. Dotychczasowe badania poświęcone stosowaniu Statystycznej Teorii Transportu przyniosły bardzo obiecujące rezultaty, niemniej jednak teoria ta jest ciągle w fazie rozwoju. Świadczy o tym istnienie pewnych anomalii towarzyszących stosowaniu równań kinetycznych wyprowadzonych na bazie Statystycznej Teorii Transportu. Mianowicie, szybkość adsorpcji dla bardzo małych pokryć powierzchni, przewidywana przez równanie kinetyczne SRT, w pewnych warunkach przewyższa szybkość transportu molekuł do powierzchni. Również do anomalii należy zaliczyć zależność szybkości desorpcji, przewidywaną przez równanie kinetyczne SRT, od ciśnienia adsorbatu. W celu wyjaśnienia powyższych osobliwości postawiono hipotezę, że wspomniane anomalie są związane z zaniedbaniem gradientu stężenia molekuł w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni adsorpcyjnej. W ramach realizacji tego zadania zaproponowano prostą modyfikację modelu układu adsorpcyjnego pozwalającą na uwzględnienie zmian stężenia adsorbatu w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni adsorpcyjnej. (Rys.1)



Rys.1 Zmodyfikowany model układu adsorpcyjnego pozwalający na uwzględnienie zmian stężenia adsorbatu w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni

Modyfikacja taka prowadzi do powstania układu równań różniczkowych, których rozwiązanie daje zależność stopnia pokrycia powierzchni, jak też i ciśnienia w fazie przypowierzchniowej, od czasu. W wyniku współczynnik przyklejenia jest opisywany zależnością typu: $(p_0 - p(t))/p_0$. A zatem, w takim sformułowaniu nie występują już żadne anomalie w zachowaniu współczynnika przyklejenia dla bardzo małych pokryć powierzchni. Również szybkość desorpcji dla pokrycia bliskiego saturacji nie wykazuje zależności ciśnieniowej.

Przeprowadzone zostały badania modelowe dzięki którym stwierdzono, że współczynnik przyklejenia, obliczany na bazie SRT, wykazuje zachowanie zbliżone do zależności wyprowadzonej na bazie modelu *precursor state*. Jednakże, teoria SRT pozwala na przewidzenie zależności współczynnika przyklejenia niemożliwej do odtworzenia na podstawie modelu *precursor state*.

W dalszym etapie, przeprowadzono teoretyczną analizę kinetyki adsorpcji CO na polikrystalicznej powierzchni rod. W wyniku udało się odtworzyć przebieg kinetyki adsorpcji, jak też i wyjaśnić pewne osobliwe cechy szybkości desorpcji w tym układzie.

**Struktury nanoporowate jako podstawa
nowych materiałów katalitycznych**

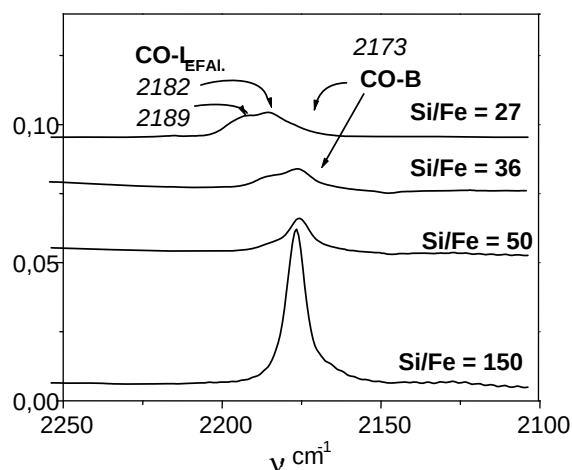
1. Badania stabilności sieciowego żelaza w zeolitach średnioporowatych typu TON

(doc dr hab. inż. Mirosław Derewiński, dr Joanna Kryściak-Czerwenka,
dr Kinga Góra-Marek – UJ)

Średnioporowate zeolity z rodziny TON (ZSM-22, Theta-1, KZ-2, NU-10, ISI-1) znalazły zastosowanie jako selektywne katalizatory izomeryzacji szkieletowej olefin C_4 - C_5 do odpowiednich izoolefin, surowców stosowanych w syntezie eterów mieszanych, komponentów benzyn wysokooktanowych. Ze względu na zbyt wysoką moc kwasową centów generowanych przez atomy glinu obecne w sieci zeolitu, w obecności których zachodzą niepożądane reakcje krakingu olefin, jako katalizatory stosowane są zeolity TON podstawione izomorficznie atomami żelaza. Konieczność wysokotemperaturowej regeneracji dezaktywowanych (zakoksowanych) preparatów powoduje, że jednym z podstawowych parametrów decydujących o praktycznym zastosowaniu katalizatorów Fe-TON, jest ich stabilność termiczna.

Celem podjętych badań było określenie stabilności sieciowych atomów żelaza oraz określenie, w jakim stopniu, wartość modułu Si/Fe wpływa na zakres usuwania Fe ze struktury zeolitu i tym samym modyfikację właściwości kwasowych badanych preparatów.

Przeprowadzono badania zeolitów Fe-TON o różnej zawartości żelaza tj. Si/Fe = 150 - 36, zsyntezowanych w obecności bromku N-etylopirydyniowego jako organicznego szablonu. Badania SEM wykazały, że niezależnie od ilości wbudowanego żelaza, morfologia oraz wielkość otrzymanych kryształów są zbliżone. Stopień eliminacji Fe ze struktury sita molekularnego, zachodzącej w trakcie termicznej obróbki (usuwanie organicznego szablonu, aktywacja zeolitu przed pomiarami), określono w oparciu o analizę widm Mössbauera serii preparatów. Zmiany wartości przesunięcia izomerycznego (IS) oraz zmiany w strukturze zarejestrowanych widm, w wyniku pojawienia się rozszczepienia kwadrupolowego (QS), potwierdziły proces częściowej redukcji ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) oraz pozwoliły na określenie stopnia eliminacji Fe z sieci zeolitu. Wykazano, że oba procesy powodują usuwanie żelaza z pozycji tetraedrycznych, a zakres tego procesu jest proporcjonalny do zawartości Fe w preparacie po syntezie. Preparaty o wyższej zawartości Fe (Si/Fe = 36, 54) wykazują niższą stabilność. Adsorpcja CO, monitorowana przy pomocy spektroskopii w podczerwieni, pozwoliła na określenie natury centrów kwasowych obecnych w preparatach Fe-TON poddanych obróbce termicznej (Rys.1). W przypadku otrzymanej w wyniku aktywacji wodorowej formy preparatu o najniższej zawartości Fe (Si/Fe=150), jedynymi centrami aktywnymi są centra kwasowe typu Brønsteda (pasmo przy 2173 cm^{-1}). Aktywacja „wysokożelazowych”



preparatów Fe-TON (Si/Fe = 36, 54) prowadzi do znacznej redukcji liczby centrów protonowych i tworzenia słabszych centrów typu Lewisa (pasma 2182, 2189, 2195 cm^{-1}) związanych z pozasieciowym żelazem.. Niewielkie ilości centrów aprotonowych o wyższej mocy kwasowej, które powstają w wyniku dehidroksylacji (pasmo $CO-L_{dehyd}$, 2212 cm^{-1}), stwierdzono jedynie w przypadku zeolitu o najwyższej zawartości Fe.

Rys.1. Widma CO zaadsorbowanego na serii zeolitów Fe-TON (widma po normalizacji do 10 mg zeolitu).

2. Transformacje węglowodorów alkiloaromatycznych na drodze izomeryzacji i transalkilowania na katalizatorach zeolitowych

(doc. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski, dr inż. Rafał Rachwałik, dr Ewa Włoch)

W 2006 roku kontynuowano badania w zakresie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych zeolitów i pokrewnych materiałów mezoporowatych.

Jako podstawowy materiał do modyfikacji i preparatyki katalizatorów stosowano ferieryt syntetyczny. Ferieryt posiada bardzo interesujące właściwości i jest materiałem niezwykle przydatnym do syntezy katalizatorów zarówno o charakterze kwasowo-zasadowym, jak i redoksowym. Jako wyjściowe materiały stosowano ferieryty komercyjne pochodzące z firm Tosoh i Zeolyst. Oba wyżej wymienione zeolity posiadały zbliżone moduły krzemowe. Ferieryty modyfikowano za pomocą dealuminiowania i wymiany jonowej oraz charakteryzowano metodami: XRD, BET, SEM, IR i MAS NMR w ciele stałym (^{29}Si , ^{27}Al i ^1H).

Badano transformacje węglowodorów alkiloaromatycznych w fazie gazowej, stosując jako substraty *m*-ksylen i 1,2,4-trimetylobenzen. Testy katalityczne wykonywano w reaktorach o pracy impulsowej i ciągłej. Określono stosunek 1,3,5- do 1,2,3-trimetylobenzenu dla różnych stopni konwersji 1,2,4-trimetylobenzenu.

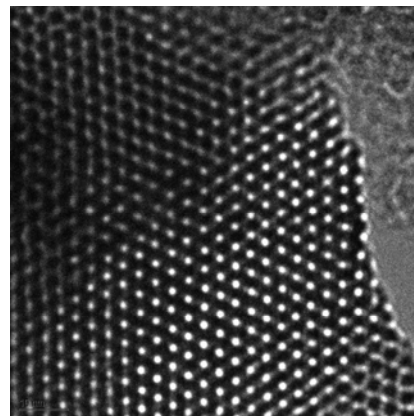
Opracowano metodykę wykonywania testów katalitycznych w procesach transformacji węglowodorów monoterpenowych w fazie ciekłej, stosując katalizatory oparte na ferierycie. Dobrano kolumnę i opracowano analizę substratów i produktów reakcji metodą chromatografii gazowej. Wykonano wstępne badania izomeryzacji α -pinenu w temperaturze 363 K w fazie ciekłej. Wykazano m.in. wyższą aktywność katalizatorów otrzymanych na podstawie ferierytu z firmy Zeolyst. Stwierdzono, że prowadzenie procesu izomeryzacji α -pinenu w temperaturze 363 K umożliwia otrzymanie kamfenu z wysokimi selektywnościami, przy stosunkowo wysokich konwersjach, niezależnie od zastosowanego katalizatora. Wytworzone w czasie powyższej reakcji w temp. 363 K cięższe związki terpenowe modyfikowały dodatkowo właściwości kwasowe zeolitów, ograniczając niekorzystne reakcje powstawania terpinenów, terpinolenów i *p*-cymenu, a także wtórną reakcję izomeryzacji limonenu. Natomiast najciekawsze wyniki spośród serii testowanych materiałów osiągnięto stosując katalizator otrzymany na podstawie ferierytu z firmy Tosoh (ponad 50% selektywności otrzymywania kamfenu przy konwersji 70%). Tak wysoką selektywność do kamfenu, osiągniętą na ferierycie, zaobserwowano po raz pierwszy dla reakcji izomeryzacji α -pinenu przebiegającej na zeolicie średnioporowatym. Prowadzenie procesu w niższych temperaturach zmniejszało ilość pożądanego związku na skutek: zachodzenia reakcji równoległych prowadzących do innych mniej użytecznych związków lub wtórnej izomeryzacji limonenu. Możliwość zachodzenia procesu izomeryzacji limonenu została potwierdzona poprzez przeprowadzenie modelowej reakcji izomeryzacji limonenu na katalizatorach ferierytowych.

W 2006 roku wykonano ponadto dodatkowe prace dotyczące syntezy i charakterystyki materiałów hybrydowych opartych na ferierycie i mezoporowatym sicie molekularnym o strukturze MCM-41.

3. Krzemiany warstwowe jako podstawa mezoporowatych sit molekularnych

(dr inż. Małgorzata Zimowska, inż. Daria Napruszewska, dr Alicja Michalik, tech. Zofia Czula, dr Zbigniew Olejniczak (IFJ PAN), prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska)

Badania aluminowanych mezoporowatych sit molekularnych typu FSM-16, otrzymywanych z warstwowego minerału zwanego kanemitem, jako nośników kationowych metaloporfiryn wykazały, że metoda aluminowania w zasadniczy sposób wpływa na właściwości katalityczne otrzymanych układów. W celu wyjaśnienia tej obserwacji postanowiono zbadać naturę centrów glinowych w materiałach FSM-16, w których glin wprowadzano bądź bezpośrednio, na etapie syntezy kanemitu, bądź posyntezy, przez impregnację i kalcynację czysto krzemionkowego FSM-16. Zsyntetyzowane układy FSM-16 o różnej zawartości Al (Si/Al = 10, 20, 40, 60) zostały scharakteryzowane metodami XRD, HRTEM, analizy chemicznej metodą ICP OES, analizy termicznej oraz adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K. Analiza rozkładu rozmiaru porów wykazała obecność jednorodnych kanałów o średnicy około 2.5 nm, a wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa potwierdziła, że są one ułożone równolegle, dając w przekroju charakterystyczną strukturę typu plastra miodu.



Jako główne źródło informacji o charakterze centrów glinowych wprowadzonych do struktury FSM-16 posłużyły badania metodą MAS NMR. Widma rezonansu jąder ^{27}Al wykazały istotne różnice pomiędzy preparatami aluminowanymi bezpośrednio i posyntezy. W pierwszym przypadku obserwowano rezonans w zakresie przesunięcia $\delta=50\text{--}60$ ppm, charakterystyczny dla tetraedrycznej koordynacji centrów Al, co potwierdza substytucyjne wprowadzenie glinu. Brak sygnału 0 ppm wskazuje, że w próbkach dotowanych bezpośrednio nie występują oktaedryczne formy glinu pozasieciowego. Można jednak zaobserwować wyraźną ewolucję linii rezonansowej tetraedrycznego Al. W próbce o najmniejszej zawartości Al (Si/Al=60) widoczne jest maximum przy około 50 ppm, które wskazuje na otoczenie typu $q^4(4\text{Si})$, czyli takie, w którym jon Al jest skoordynowany poprzez mostki tlenowe z 4 centrami Si. W próbkach o większej zawartości glinu pojawia się narastający sygnał z maksimum około $\delta=60$ ppm. Można go przypisać jonom Al w otoczeniu $q^3(3\text{Si})$, czyli w takim, w którym tylko trzy z czterech jonów tlenu otaczających centrum Al są związane z jonami krzemu, natomiast czwarty stanowi np. element grupy wodorotlenowej. Taka sytuacja może wystąpić na powierzchni FSM-16, której zdecydowana większość przypada na wnętrze mezoporów. Wynik ten wskazuje na preferencyjną akumulację glinu na powierzchni ścian mezoporów. Inny obraz daje analiza widm próbek aluminowanych posyntezy. Niezależnie od stosunku Si/Al obserwuje się tylko jeden rodzaj glinu w koordynacji tetraedrycznej, charakterystyczny dla otoczenia Al $q^4(4\text{Si})$. Nie pojawia się w ogóle sygnał przypisany powierzchniowym tetraedrycznym jonom Al, natomiast w próbkach o większej zawartości glinu ujawnia się sygnał o mniejszej intensywności i przesunięciu chemicznym około $\delta=0$ ppm, wskazujący, że aluminowanie posyntezy pozostawia część glinu w postaci centrów o koordynacji oktaedrycznej, znajdujących się w pozycjach pozasieciowych.

Przeprowadzone badania MAS NMR pozwoliły przypisać szczególne właściwości katalityczne nośnika FSM-16 dotowanego bezpośrednio preferencyjnej lokalizacji glinu na powierzchni ścian mezoporów.

4. Właściwości strukturalne i elektronowe kationowych centrów aktywnych w strukturach nanoporowatych - badania kwantowo-chemiczne

(prof. dr hab. Ewa Broclawik, mgr Paweł Rejmak, mgr Joanna Załucka - UJ)

Zeolity zawierające kationy Cu(I) (Cu(I)-Z) są obiektem rosnącego zainteresowania odkąd w latach 80-tych stwierdzono niezwykle aktywność katalityczną zeolitu ZSM-5 zawierającego centra Cu(I) w reakcjach bezpośredniego rozkładu tlenków azotu. Ponadto Cu(I)-Z są katalizatorami w wielu reakcjach organicznych. I tak np. fojazyt (FAU) podstawiony Cu(I) katalizuje reakcje cyklodimeryzacji Dielsa-Aldera, czy utleniania węglowodorów. Celem niniejszego zadania, które jest kontynuowane od trzech lat, było prowadzenie badań teoretycznych nad centrami Cu(I) w zeolitach, zwłaszcza w ZSM oraz FAU, oraz oddziaływań z adsorbowanymi molekułami. Badane są właściwości elektronowe wymienionych układów (analiza populacyjna i orbitalna, analiza wibracyjna), które pomogą zrozumieć naturę oddziaływań Cu(I)-zeolit i zeolit-Cu(I)-ligand. W szczególności przedmiotem badań w roku 2006 były kationy metali przejściowych trzeciego okresu w pozycjach wymiennych w zeolitach i ich zachowanie w stosunku do adsorbowanej cząsteczki benzenu.

Przedmiotem szczegółowym było zbadanie zależności aktywacji benzenu, rozumianej jako aktywacja wiązań C=C, mierzonej obliczonym wydłużeniem tych wiązań, podwyższeniem rzędów wiązań i częstości drgania diagnostycznego ν_1 , od siły adsorpcji oraz reorganizacji gęstości elektronowej. Motywacją pracy były zarówno badania doświadczalne, prowadzone od lat za pomocą spektroskopii IR w grupie prof. J. Datki (UJ), jak i pojawienie się nowej metody pozwalającej na teoretyczne ilościowe określenie donacji i donacji zwrotnej gęstości elektronowej, opartej na postulatach Nalewajskiego-Mrozka, polegającej na rozdzieleniu dwu, efektywnie kompensujących się kierunków przepływu elektronów w układzie katalitycznym, mogących jednak wykazywać potencjalnie różne skutki dla aktywacji adsorbowanej cząsteczki. Wobec pojawienia się nowej metodologii teoretycznej, pierwszym wymaganym krokiem jest kalibracja wyników uzyskanych w uprzednich badaniach. Takie też było zadanie magistrantki, pani Joanny Załuckiej. Oparła się ona na wynikach uzyskanych uprzednio, opisujących oddziaływanie kationu miedzi I z modelem sieci zeolitu i przeniosła je do nowej techniki obliczeniowej – implementacji metody DFT w programie Amsterdam Density Functional (ADF). Wyniki tego etapu badań opisane są w części pracy poświęconej oddziaływaniu kationów Cu^+ i Ag^+ (nowy badany układ) z modelem zeolitu ZSM-5.

Zasadniczą część pracy stanowiły badania nad szczegółową analizą transferu elektronów centrum kationowe - adsorbat w wyniku adsorpcji cząsteczki benzenu na wolnych centrach metalicznych. Ponieważ rozkład tego przepływu na donację i donację zwrotną jest niezmiernie interesujący z uwagi na szczegółowe zbadanie mechanizmu aktywacji cząsteczki, ta część pracy ma dużą wartość poznawczą. Wykazano zależności pomiędzy sumarycznym efektem przepływu elektronów a mocą wiązania cząsteczki benzenu przez serie kationów metali przejściowych, ich ładunkiem, stanem spinowym oraz parametrami geometrycznymi układu związanego (mam tu na myśli odkształcenie geometrii cząsteczki od planarnej oraz długości wiązań węgiel – kation metalu). Uzyskane wyniki stanowią dobrą podstawę do dalszych badań nad wpływem otoczenia zeolitowego na te parametry, a więc na aktywność danego centrum kationowego.

4. Kataliza w ochronie ekosystemu

1. Katalityczne utlenianie sadzy samochodowej

(prof. dr Jerzy Haber, dr Tadeusz Machej, mgr Janusz Janas, mgr inż. Robert Janik, dr Halina Sadowska, mgr Wojciech Rojek)

Gazy spalinowe z silników diesla zawierają mniej zanieczyszczeń niż spaliny z silników benzynowych. W tym ostatnim przypadku jednak powszechnie zastosowane zostały katalizatory trójfunkcyjne, które w dużym stopniu ograniczyły emisję. Spaliny z silników diesla, nawet bardzo nowoczesnych, zawierają tlenki azotu NO_x i sadzę; ich emisja musi zostać ograniczona z powodu szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi i środowisko naturalne.

Normy obowiązujące w krajach Unii Europejskiej są coraz surowsze. Przygotowana do wprowadzenia w roku 2008 norma Euro-5 dla samochodów z silnikiem diesla w największym stopniu (dwukrotne obniżenie - do 0,005 g/km) ogranicza emisję cząstek stałych (sadzy), ze względu na ich wysoką szkodliwość. Dotychczas stosowane metody ich usuwania (filtry ceramiczne) nie są wystarczająco skuteczne i wymagają dodatkowych działań dla usunięcia osadzonej sadzy.

Zastosowanie katalizatorów do utleniania cząstek sadzy może być skutecznym sposobem ich usuwania. Katalizator powinien znacznie obniżyć temperaturę procesu – najkorzystniej do poziomu 250-300°C, tj. temperatury spalin. Ponadto, jak wykazały badania, w procesie spalania sadzy mogą brać udział cząsteczki NO_x , dodatkowo obniżając temperaturę procesu.

Celem badań było przetestowanie katalizatorów złożonych z tlenku wanadu i potasu w reakcji utleniania sadzy. Jako katalizatorów użyto spreparowanych w tym celu próbek V_2O_5 , KV-3 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$), KV-4 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$) oraz KV-5 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$), które mieszano z sadzą syntetyczną Printex U (Degussa) przypominającą składem i strukturą sadzę z silników diesla. Stosunek masy katalizatora i sadzy był równy 2:1. Przygotowane do badań próbki różniły się też typem kontaktu. Przez zmielenie sadzy z katalizatorem otrzymano mieszaniny o „zwartym” kontakcie, a przez zmieszanie – o kontakcie „luźnym”.

Do wstępnej oceny aktywności próbek posłużono się metodą analizy termicznej (TG-DTA). W tych eksperymentach do mieszaniny sadzy z odpowiednim katalizatorem dodawano węglík krzemu SiC dla zapewnienia lepszej wymiany ciepła. Sadzę utleniano powietrzem.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie katalizatory, tj. V_2O_5 , KV-3 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$), KV-4 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$), KV-5 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$) mogą być przedmiotem dalszych, szczegółowych badań; proces spalania sadzy przy ich udziale przebiega w temperaturach znacznie niższych, niż proces spalania bez użycia katalizatora. Wartości temperatur, w których proces ten biegnie z największą szybkością dla badanych katalizatorów mieściły się w granicach 370-385°C. Najlepszym katalizatorem do utleniania sadzy, spośród czterech przebadanych układów, okazał się katalizator o najmniejszej zawartości potasu – KV-5 ($\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$). W stosunku do procesu spalania sadzy bez katalizatora temperatura spalania z udziałem tego katalizatora jest o ok. 200°C niższa.

Badania potwierdziły przydatność metody analizy termicznej do wstępnej oceny działania katalizatorów w procesie spalania sadzy. Potwierdziła się też, znaną z innych badań, bardzo silną zależność skutecznego działania katalizatora od typu kontaktu; dla efektywnego spalania sadzy niezwykle ważny był ścisły kontakt katalizatora z sadzą. Różnice pomiędzy wartościami T_p (w których proces przebiega najszybciej) dla tych samych katalizatorów różniących się typem kontaktu z sadzą wynosiły od 220 do 270 °C. Podobne różnice ujawniły się również przy porównaniu wartości temperatur, w których rozpoczynał się proces spalania sadzy (T_i). Przy „luźnym” kontakcie sadzy z katalizatorem proces ten rozpoczynał się w temperaturach wyższych o ponad 200 °C niż w przypadku kontaktu „zwartego” sadzy z tymi samymi katalizatorami.

2. Modyfikowane minerały ilaste jako osnowa układów katalitycznych do usuwania lotnych chlorowcopochodnych organicznych

(mgr inż. Wojciech Włodarczyk, dr Roman Dula, mgr Robert Janik, dr Tadeusz Machej, prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska)

Zadanie badawcze stanowiło kontynuację badań z lat poprzednich, w których wykazano, że montmorillonity poddane modyfikacji metodą tzw. podpieranania dużymi cyrkonowymi lub tytanowymi oligomerami, a następnie dotowane palladem i/lub chromem stanowią atrakcyjne katalizatory do usuwania lotnych chloropochodnych organicznych (CVOCs). Analiza wyników wskazywała, że zarówno podpórki tytanowe, jak i cyrkonowe mają swoje indywidualne zalety, co zrodziło pomysł, by sprawdzić, czy możliwe jest uzyskanie podpórek o składzie mieszanym (Ti-Zr) oraz zbadanie, jak tego rodzaju podpórki wpływają na właściwości katalityczne układów otrzymanych na osnowie montmorillonitu.

Otrzymano serię katalizatorów, w których nośnikiem był montmorillonit zawierający alternatywnie podpórki cyrkonowe, tytanowe, lub o składzie mieszanym, a fazą aktywną Pd lub Cr wprowadzane w drodze impregnacji. Otrzymane układy w zależności od składu nazwano: Cr-ZrPILC, Pd-ZrPILC, (Pd,Cr)-ZrPILC, Cr-TiPILC, Pd-TiPILC, (Pd,Cr)-TiPILC, Cr-[Ti,Zr]PILC, Pd-[Ti,Zr]PILC, (Pd,Cr)-[Ti,Zr]PILC. Sumaryczna zawartość metalu przejściowego w matrycy wynosiła 1% wagowy. Reakcją testową było całkowite spalanie trichloroetenu (TCE). Proces prowadzono w reaktorze przepływowym, stężenie TCE w przepływającym powietrzu wynosiło $2,0\text{g/m}^3$, zaś obciążenie katalizatora GHSV – 10000 h^{-1} . Wyniki testów porównano z osiągnięciami katalizatora komercyjnego Pt,Pd- Al_2O_3 . Wszystkie układy otrzymane na osnowie montmorillonitu wykazały większą aktywność niż katalizator porównawczy, ich aktywność wzrastała wraz ze wzrostem zawartości Cr w matrycy. Produktami zawierającymi chlor były wyłącznie HCl i Cl_2 . W zakresie wyższych temperatur obserwowano wzrost ilości chloru w produktach reakcji. Mieszane katalizatory zawierające w matrycy równocześnie tytan i cyrkon były bardziej aktywne, zarówno od swoich tytanowych, jak i cyrkonowych odpowiedników. Wszystkie katalizatory na nośniku montmorillonitowym osiągały 80% konwersji w niższej temperaturze niż katalizator komercyjny, wykazując przy tym mniejszą selektywność do niepożądanego chloru (Tabela).

Katalizator	$T_{80}[^{\circ}\text{C}]$	$S_{80}(\text{Cl}_2) [\%]$
Komercyjny	473	13
Pd-ZrPILC	365	0
Cr-ZrPILC	285	4
(Pd,Cr)-ZrPILC	324	0
Pd-TiPILC	344	0
Cr-TiPILC	288	7
(Pd,Cr)-TiPILC	329	11
Pd-[Ti,Zr]PILC	322	0
Cr-[Ti,Zr]PILC	278	6
(Pd,Cr)-[Ti,Zr]PILC	306	1

3. Utlenianie CO i węglowodorów C₃ na katalizatorach nanocząstki Au/Ti-silikality-SBA15

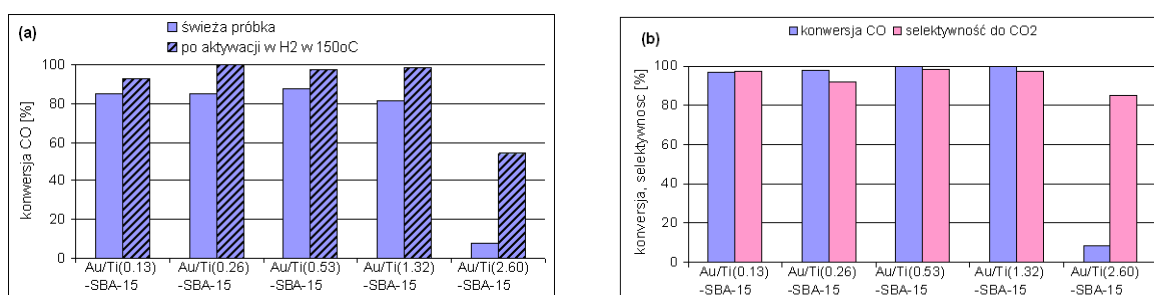
(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, dr Małgorzata Ruszel, tech. Irena Gressel)

Celem badań było określenie wpływu zawartości tytanu na właściwości katalityczne i fizykochemiczne układów nanocząstki Au/Ti-SBA-15. Nośniki Ti-SBA-15 o strukturze mezoporowatej, zawierające różne ilości Ti: 0.13-2.60% wag. zostały otrzymane w zespole prof. M. Łanieckiego (UAM). Katalizatory serii Au/Ti-SBA-15, zawierające 1% wag Au, zostały otrzymane metodą „osadzanie-strącanie” i były kalcynowane w temperaturze 350°C przez 3 h. Układy te zostały zbadane w reakcjach utleniania CO, preferencyjnego (PROX) oraz propenu i propanu. Dokonano także charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych, takich jak: rozmiar cząstek Au (metoda transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), wielkość powierzchni właściwej (BET) i rozmiar porów, forma jonów Ti (spektroskopia UV-vis), właściwości kwasowo-zasadowe (reakcja-sonda rozkładu izopropanolu).

Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że zawartość Ti wpływa na właściwości układów Au/Ti-SBA-15:

- rozmiar cząstek Au wzrasta wraz z rosnącą zawartością jonów Ti – dla układów zawierających 0.13-1.32% wag Ti dominują cząstki o średnicy 1-4 nm, dla układu z najwyższą zawartością Ti, tj. 2.60% wag. rośnie udział cząstek większych, o średnicy > 4 nm, przy równoczesnym zaniku cząstek 1-2 nm.
- przy wyższych zawartościach Ti (>0.53% wag.) obok jonów Ti w otoczeniu tetraedrycznym w pozycjach sieciowych SBA-15 pojawiają się jony Ti w otoczeniu oktaedrycznym, charakterystyczne dla form TiO₂/TiO_x.
- katalizatory o niższej zawartości jonów Ti, tj. ≤ 1.32% wag. Ti wykazują właściwości odwodorniające, natomiast na katalizator z najwyższą zawartością Ti posiada właściwości kwasowe.
- w reakcjach utleniania CO i preferencyjnego utleniania CO (PROX) układy o niższej zawartości Ti, ≤ 1.32% wag. są wysoko aktywne, katalizator z najwyższą zawartością Ti, tj. 2.60% wag. jest znacznie mniej aktywny. Aktywność katalizatorów wzrasta po traktowaniu ich w H₂.
- w reakcji utleniania propenu i propanu wybrane do testów katalizatory (0.26 i 2.60% wag. Ti), nie wykazują znaczących różnic: dla utleniania propenu w niższych temperaturach (100°C) głównym produktem jest tlenek propenu, w wyższych pojawiają się akroleina, aceton, kwas octowy, propanal, kwas propionowy, wzrasta także udział produktów spalania CO_x; w utlenianiu propanu jedynym produktem jest CO₂.

Otrzymane wyniki wskazują, że reakcja utleniania CO na katalizatorach Au/Ti-SBA-15 jest bardziej wrażliwa strukturalnie niż reakcje utleniania węglowodorów.



Rys. 1. Utlenianie CO (a) i preferencyjne utlenianie CO (PROX) (b) na katalizatorach Au/Ti-SBA-15 w 50°C

4. MgF_2 jako nośnik nanocząstek Au w reakcjach utleniania

(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, dr Małgorzata Ruszel)

Badania prowadzone dla katalizatorów zawierających nanocząstki Au wykazały, że właściwości tych układów zależą od rodzaju nośnika. Jednakże przeważająca część badań dotyczy układów zawierających jako nośniki różnego rodzaju tlenki. Wykazano między innymi, że na aktywność układów z nanocząstkami Au w reakcji utleniania CO wpływa redukowalność nośnika, a zatem jego zdolność do tworzenia wakacji tlenowych, postulowanych jako centra aktywacji cząsteczek tlenu, a także centra osadzania cząstek Au.

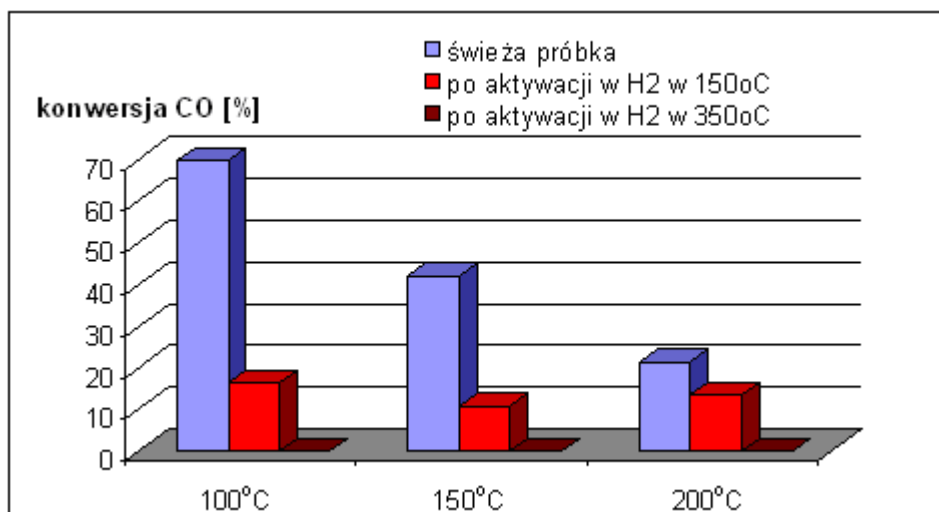
Celem badań było zbadanie aktywności katalizatora z nietlenkowym nośnikiem MgF_2 , który nie posiada wakacji tlenowych.

Nośnik MgF_2 został otrzymany w zespole prof. M. Wojciechowskiej (UAM). Katalizator zawierający teoretyczny 1% wag. Au został otrzymany metodą „osadzanie-strącanie” i był kalcynowany w temperaturze 350°C przez 3 h.

Katalizator został zbadany w reakcji utleniania CO i preferencyjnego (PROX) utleniania CO. Określono również jego powierzchnię właściwą (techniką BET), rozmiar cząstek Au (przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM), oraz rzeczywistą zawartość Au (metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA)

Wielkość powierzchni właściwej nośnika MgF_2 wynosi $41.9 \text{ m}^2/\text{g}$ i nie zmienia się po naniesieniu cząstek Au. Pomiary zawartości Au wykazały obecność złota w ilości znacznie mniejszej niż założono. Zawartość Au wynosi 0.075% wag., a zatem jest > 10-krotnie niższa niż wartość założona. Może to być spowodowane brakiem wakacji tlenowych, na których mogą adsorbować się atomy Au i świadczy o istnieniu słabego oddziaływania metal-nośnik. Pomiary TEM wykazały, że cząstki Au obecne w badanym katalizatorze posiadają niewielkie rozmiary: ~90% z nich ma średnicę $\leq 6 \text{ nm}$, ponadto nie obserwowano praktycznie cząstek o rozmiarach większych niż 8 nm.

W reakcji utleniania CO katalizator Au/ MgF_2 wykazuje nietypowe zachowanie, odmienne od układów Au/nośnik tlenkowy: a) jego aktywność maleje lub zmienia się nieznacznie ze wzrostem temperatury, b) w przeciwieństwie do katalizatorów zawierających nośnik tlenkowy, proces traktowania katalizatora w H_2 prowadzi do znacznego i nieodwracalnego spadku aktywności. Efekt ten jest tym większy im wyższa temperatura traktowania w H_2 . Wytlumaczenie tego efektu wymaga dalszych badań.



Rys.1 Utlenianie CO na katalizatorze Au/ MgF_2 w różnych temperaturach

5. Wpływ wstępnego traktowania gazami szlachetnymi na właściwości katalityczne układów Au/nośnik tlenkowy w reakcjach utleniania

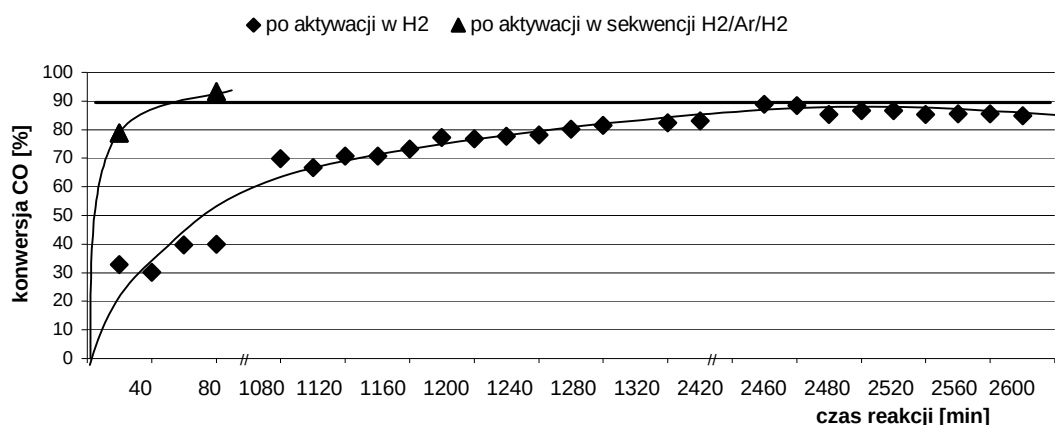
(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, dr Małgorzata Ruszel, dr inż. Marian Gąsior)

Badania kalorymetryczne prowadzone w zespole prof. J. Habera przez dr E. Lalika i dr A. Groszka wykazały istnienie dużego efektu cieplnego na złocie w formie proszku podczas traktowania go w strumieniu gazów wodoru i argonu w sekwencji $H_2/Ar/H_2$. Efekt cieplny nie następował przy pierwszej sorpcji H_2 , był obserwowany tylko podczas drugiej sorpcji H_2 , po wcześniejszej adsorpcji Ar. Podobny efekt cieplny zaobserwowano dla katalizatora nano-Au/75%TiO₂25%SiO₂, badanego uprzednio w naszym zespole w reakcjach utleniania CO i węglowodorów.

Celem pracy było zbadanie czy obserwowany efekt cieplny znajduje odbicie we właściwościach katalitycznych układów zawierających nanocząstki Au na nośnikach. Wcześniejsze badania wykazały, że proces traktowania katalizatorów zawierających nanocząstki Au w strumieniu H_2 prowadzi do wzrostu ich aktywności w reakcji utleniania CO. W niniejszej pracy badano zatem wpływ traktowania katalizatora nanocząstki Au/75%TiO₂25%SiO₂ w sekwencji gazów H_2 (150°C, 0.5 h)/Ar (150°C 1 minuta) / H_2 (150°C, 0.5 h) na jego aktywność w reakcji utleniania CO. Eksperyment został wykonany w reaktorze przepływowym połączonym z chromatografem gazowym. Do pomiarów używano mieszaniny reakcyjnej w składzie: CO (2.3% obj.) + O₂ (23.3% obj.) + N₂ (74.4 % obj.).

Badania wykazały, że już pierwsze traktowanie w H_2 prowadzi do zwiększenia aktywności (konwersja CO wzrosła od ~12% do ~27% w czasie ~20 min). Konwersja wzrasta dalej wolno w czasie, osiągając ~90% po 40 h. Natomiast traktowanie katalizatora w Ar a następnie ponownie w H_2 powoduje szybki, znaczny wzrost aktywności (~80% konwersji CO po ~20 min). Wyniki te przedstawiono na Rysunku. Kilkukrotne traktowanie katalizatora w w/w sekwencji gazów doprowadziło do uzyskania ~100% konwersji CO. Jednocześnie obserwowano, że podczas traktowania w strumieniu Ar następuje „wyrzucanie” H_2 zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora. Całkowita desorpcja H_2 następowała w ciągu kilku minut. Podczas pozostawiania próbki w przepływie N₂ nie obserwowano takiego efektu, a rejestrowany sygnał pochodzący od zaadsorbowanego H_2 malał nieznacznie. Wskazuje to, że w obecności N₂ wodór desorbuje się z powierzchni katalizatora trudniej niż w obecności Ar. Zastąpienie Ar przez He nie prowadzi do szybkiego zwiększenia aktywności.

Uzyskane wyniki wskazują, że adsorpcja Ar poprzedzająca adsorpcję H_2 powoduje szybką aktywację katalizatora. Wyjaśnienie mechanizmu działania Ar wymaga dalszych badań.



5. Mechanizmy procesów biokatalitycznych

1. Strukturalne uwarunkowania właściwości metalicznych centrów aktywnych w enzymach – badania kwantowo-chemiczne, c.d.

(prof. dr hab. Ewa Broclawik, dr Tomasz Borowski, mgr Mariusz Radoń -UJ)

Cytochromy P450 to rodzina enzymów o niezwykle ważnej funkcji biologicznej. Struktura i właściwości ich centrum aktywnego są wciąż w znacznym stopniu nierozpoznane a mechanizm ich działania kryje wiele zagadek, mimo, że są one przedmiotem intensywnych badań eksperymentalnych i teoretycznych. Chemia kwantowa jest od pewnego czasu mocno zaangażowana jako narzędzie badawcze niemalże równorzędne z doświadczeniem, gdyż tylko połączony wysiłek może rzucić światło na problem aktywności cytochromów.

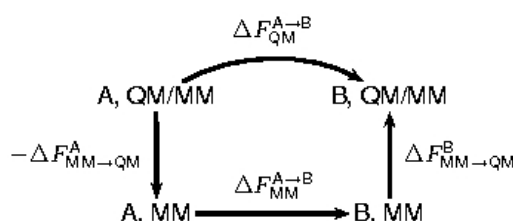
Z drugiej strony, struktura elektronowa hemowego centrum żelazowego i jej przemiany w trakcie cyklu katalitycznego CYP są tak skomplikowane, że poprawne ich odtworzenie wymaga zaawansowanych metod skorelowanych. Klóci się to ze strukturalną złożonością centrów aktywnych w enzymach, która wymaga konstrukcji sporych, złożonych modeli, w zasadzie poza zasięgiem zaawansowanych metod chemii kwantowej. W tej sytuacji metodą narzucającą się jako podstawowe narzędzie badawcze jest DFT. Liczne studia prowadzone za jej pomocą doprowadziły do wielu niezwykle ciekawych wniosków, rokujących duże nadzieje na lepsze zrozumienie istoty procesów katalizowanych przez CYP, pozostawiły jednakże równie wiele wątpliwości na temat prawdziwej wiarygodności badań DFT wobec charakteru funkcji falowej (wielowyznacznikowość) w wielu przypadkach, jak też dużej zależności wyników od wybranych parametrów obliczeniowych. Praca w zakresie sprawozdawanego w tym roku zadania miała na celu zaangażowanie metody CASPT2 wykorzystując najnowszą wersję programu MOLCAS do zbadania struktury elektronowej formy aktywnej centrum enzymatycznego CYP450. Forma ta przez długi czas była przedmiotem kontrowersji, dopiero niedawno uznano jej oxyferylowy model (Cpd I) jako obowiązujący. Dotychczasowe badania teoretyczne ograniczały się do metod polempirycznych lub DFT, nie ma w literaturze prac opartych na obliczeniach na wyższym poziomie.

W efekcie osiągnięte zostały dwa cele. Po pierwsze zaproponowano akceptowalną przestrzeń aktywną dla modelu Cpd I, prowadzącą do wyników rzucających wiele światła na jego właściwości, potwierdzonych przez dostępne doświadczenie i niesprzecznych z dotychczasowymi wynikami DFT. Stwarza to nadzieje, że uda się prześledzić na poziomie skorelowanym kolejne etapy elementarne reakcji enzymatycznego utleniania aryłowego wiązania CH. Jak już wspomniano, nie ma jak dotąd w literaturze prac na tym poziomie nawet dla izolowanego modelu aktywnej formy cytochromu, nie mówiąc już o kolejnych etapach reakcji. Drugim, niezaprzeczalnym osiągnięciem pracy jest pokazanie nie tylko efektywnej poprawności wyników uzyskanych za pomocą DFT w wariancie B3LYP, ale także jej uzasadnienie poprzez wskazanie na silny wpływ korelacji dynamicznej na rezultaty, co pozwala częściowo uzasadnić jakościową poprawność obliczeń DFT.

2. Opracowanie metodologii teoretycznego wyznaczania wartości pK_a i potencjału redox w proteinach

(dr Dorota Rutkowska-Żbik)

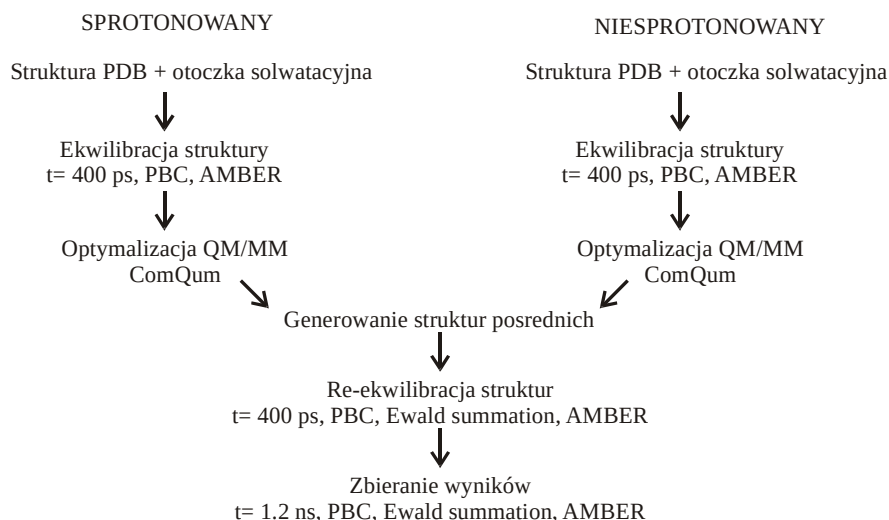
Jednym z wielu istotnych parametrów charakteryzujących reakcję chemiczną jest towarzysząca jej zmiana energii swobodnej (ΔA). Ze zmianami tej funkcji stanu związane są takie parametry cząsteczek, jak potencjał redox, czy też wartość pK_a , opisujące ich reaktywność w procesach przeniesienia elektronu czy też protonu. Jedną z metod wyznaczania zmian energii swobodnej układu stanowi tzw. metoda QTCP (Quantum Thermodynamic Cycle Perturbation). Metoda ta zakłada wykorzystanie metod dynamiki molekularnej (MD) do szybkiego próbkowania przestrzeni fazowej oraz metody funkcjonałów gęstości (DFT) do dokładnego wyznaczania energii. Bazuje na przedstawionym na Rys. 1 termodynamicznym cyklu pozwalającym wyznaczyć zmiany energii swobodnej.



Rys. 1. Cykl termodynamiczny stosowany do wyznaczania zmiany energii swobodnej układu ($\Delta F_{QM}^{A \rightarrow B}$) towarzyszącej przejściu ze stanu A (sp) do stanu B.

Celem niniejszej pracy było zastosowanie metody QTCP do wyznaczania wartości stałych kwasowych i potencjałów redox centrów aktywnych w białkach. Do obliczeń pK_a , ze względu na bogaty materiał doświadczalny, wybrano modyfikowane białko *staphylococcal nuclease*. Dla badanego układu wyznaczano stałą kwasową aminokwasu Lys 54. Jako układ porównawczy wybrano cząsteczkę $CH_3NH_3^+$ w roztworze wodnym.

Zmodyfikowano metodę QTCP dla potrzeb wyznaczania zmian energii swobodnej towarzyszącej reakcjom zachodzącym w białkach w sposób uwzględniający specyfikę badanych układów, oraz zaimplementowano ją w oparciu o programy AMBER (dynamika molekularna), Turbomole (obliczenia kwantowo-chemiczne) oraz ComQum (obliczenia typu QM/MM). Wypracowany schemat prowadzenia obliczeń przedstawiony jest na Rysunku 2.



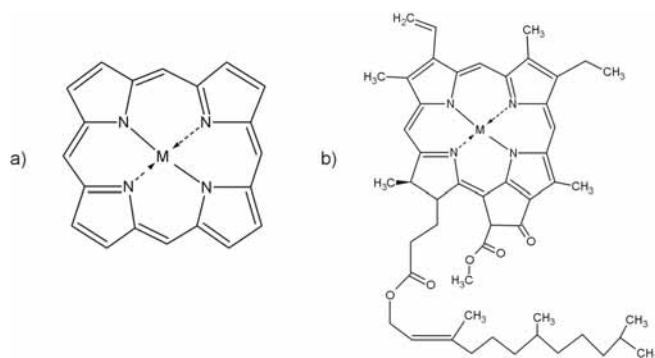
Rys. 2. Opracowany algorytm wyznaczania zmian energii swobodnej towarzyszącej procesom przeniesienia protonu..

3. Pochodne chlorofilu – badanie właściwości katalitycznych i przydatności do terapii fotodynamicznej

(dr Dorota Rutkowska-Żbik)

Jednymi z najbardziej rozpowszechnionych katalizatorów homogenicznych są pochodne porfiryn, a ich właściwości katalityczne wynikają ze zdolności do wiązania i aktywacji tlenu molekularnego. Częsteczki te mogą być również stosowane w tzw. terapii fotodynamicznej (PDT), w której pełnią rolę fotosensybilizatorów. Stanem podstawowym fotosensybilizatorów jest stan singletowy, natomiast ich przydatność do PDT zależy w znacznym stopniu od właściwości ich pierwszego stanu wzbudzonego (trypletowego). Obecnie badania prowadzone są w kierunku poszukiwania nowych fotosensybilizatorów, które mogą znaleźć zastosowanie zarówno w PDT, jak i w fotokatalizie, gdzie mogłyby przekazywać energię wzbudzenia bezpośrednio do cząsteczki O_2 równocześnie ją aktywując.

Celem prowadzonych obliczeń było określenie wpływu rodzaju metalu centralnego na właściwości i reaktywność wybranych pochodnych chlorofilu (feofityny) w ich stanach podstawowym singletowym i trypletowym, w porównaniu z analogicznymi kompleksami porfirynewymi i określenie ich przydatności jako fotosensybilizatorów. Przebadano następujące jony metali: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{2+} , których wybór został podyktowany zastosowaniem w PDT. Badane układy przedstawia Rysunek 1.



Rysunek 1. Struktura geometryczna porfiryny (a) i chlorofilu (b).

Badania przeprowadzono w oparciu o metodę funkcjonałów gęstości (DFT), zarówno w przybliżeniu lokalnym (funkcjonał LDA-VWN), jak i gradientowym (funkcjonał GGA-RPBE). Struktury badanych układów charakteryzowano za pomocą długości i rzędów wiązań (analiza populacyjna Mayera), ładunków atomowych i gęstości spinowych (analiza populacyjna Mullikena), oraz charakteru orbitali molekularnych między którymi następuje przeniesienie elektronu podczas wzbudzenia singlet-tryplet.

Stwierdzono, że badane przejście elektronowe zachodzi w obrębie elektronów układu aromatycznego liganda tetrapirolowego (feofityny lub porfiryny), co związane jest z obecnością w układzie metali o konfiguracji elektronów walencyjnych d^0 lub d^{10} . Zauważono ponadto silną zależność energii odpowiadającej przejściu singlet-tryplet badanych kompleksów od rodzaju jonu metalu centralnego. Zaobserwowano również, że obliczone energie przejścia singlet-tryplet korelują ze znanymi z doświadczenia czasami życia stanów trypletowych badanych kompleksów w roztworze metanolu. Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że przebadane kompleksy mogą znaleźć zastosowanie praktyczne jako fotosensybilizatory w reakcjach katalitycznych oraz terapii fotodynamicznej.

6. Dynamika układów dyspersyjnych i biokoloidalnych

1. Określenie mechanizmów transportu i kinetyki osadzania cząstek koloidalnych na powierzchniach o kontrolowanym rozkładzie centrów adsorpcji

(prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk, dr Lilianna Szyk-Warszyńska, dr Paweł Weroński, dr Katarzyna Jaszcólt)

Oddziaływania makromolekuł, cząstek koloidalnych i biokoloidalnych z powierzchniami granicznymi prowadzące do zjawisk adsorpcji, osadzania i adhezji mają istotne znaczenie w wielu procesach naturalnych, jak również w procesach związanych z ochroną środowiska naturalnego, np. w filtracji. Duże znaczenie ma również zrozumienie mechanizmów zjawisk adsorpcji zachodzących w układach biologicznych, co umożliwia optymalizację nowych technologii związanych z selektywną separacją cząsteczek DNA, protein, wirusów, komórek patologicznych, bakterii, itp. Efektywność tych procesów jest często zwiększana przez użycie substancji wiążących, spełniających rolę centrów aktywnych. Głównym celem przeprowadzonych badań, będących kontynuacją prac, zapoczątkowanych w poprzednim roku, było więc wyznaczenie, zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne, wpływu siły jonowej na kinetykę osadzania cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych, strukturę tworzonych warstewek oraz pokrycia maksymalne. Wyniki teoretyczne uzyskano na drodze symulacji metodą Monte-Carlo wykorzystując algorytm randomalnej sekwencyjnej adsorpcji (RSA). Algorytm ten uogólniono w zasadniczy sposób, uwzględniając oddziaływania adsorbujących się cząstek zarówno z powierzchnią międzyfazową, jak też z innymi cząstkami. Pozwoliło to na wyznaczenie trójwymiarowej trajektorii cząstek przy ścisłym uwzględnieniu oddziaływań elektrostatycznych, których zasięg był zmieniany przez zmianę siły jonowej. W symulacjach tych wyznaczono funkcję dostępnej powierzchni, kinetykę adsorpcji, pokrycie maksymalne oraz strukturę warstw cząstek adsorbujących się nieodwracalnie na centrach, w zależności od siły jonowej parametru λ , będącego stosunkiem wielkości cząstek do wielkości centrum. Strukturę klasterów generowanych w tych symulacjach określano ilościowo przy pomocy dwucząsteczkowej funkcji korelacyjnej, zarówno dwu-, jak też trójwymiarowej. Wykazano, że przez wzrost siły jonowej roztworu można regulować w szerokim zakresie stopień koordynacji centrum adsorpcji, a przez to strukturę klasterów powierzchniowych. Wyniki te zostały uzyskane po raz pierwszy w literaturze przedmiotu. Przewidywania teoretyczne były weryfikowane w pomiarach doświadczalnych prowadzonych dla modelowych suspensji koloidalnych-lateksów polistyrenowych. Rozmiary cząstek koloidalnych oraz ich ładunek powierzchniowy były wyznaczane przy pomocy metody PCS (Photon Correlation Spectroscopy), a ich ruchliwość elektroforetyczną (potencjał zeta) metodą mikroelektroforezy impulsowej przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano ZS. Pomiar osadzania cząstek prowadzono w nowym naczyniu dyfuzyjnym oraz konwekcyjnym, umożliwiającym wyznaczenie w warunkach *in situ* zarówno kinetyki, jak również struktury tworzonych warstewek adsorpcyjnych oraz maksymalnych pokryć. Wykazano, w zgodzie z przewidywaniami teoretycznymi, że przy pomocy zastosowanej metodyki możliwe jest wytwarzanie klasterów powierzchniowych o ściśle zdefiniowanym stopniu koordynacji i składzie. Zaproponowano również, że te wyniki uzyskane dla modelowych układów koloidalnych mogą być wykorzystane jako wyniki referencyjne dla procesów adsorpcji multiwarstwowej adsorpcji polielektrolitów, nie dającej się określić w sposób bezpośredni.

2. Adsorpcja cząstek biokoloidalnych na powierzchniach włókien polimerowych

Etap III - Wytwarzanie selektywnych powierzchni adsorpcyjnych metodami specyficznej modyfikacji warstw powierzchniowych

(doc. dr hab. Piotr Warszyński, mgr Jerzy Superata)

Obecny, trzeci etap zadania badawczego jest kontynuacją poprzedniego, w którym zapoczątkowano uzyskiwanie powierzchni o pożądanych właściwościach przez zastosowanie odpowiednich komponentów strukturalnych oraz kontrolowanych warunków modyfikacji powierzchni.

Prace na obecnym etapie skupiły się na zagadnieniach preparatywnych; próbach wytwarzania złożonych warstw powierzchniowych przy zastosowaniu kombinacji chemicznych, elektrochemicznych i fizycznych technik modyfikacji powierzchni. W szczególności rozpoczęte zostały próby wykorzystujące zjawiska samoorganizacji molekularnej; wytworzone zostały zarówno powierzchniowe monowarstwy cząsteczek zawierających siarkę, jak również i wielowarstwy naprzemiennie nakładanych cząsteczek polimerów o przeciwnych ładunkach elektrycznych. W połączeniu z innymi technikami (np. elektropolimeryzacją) można w ten sposób budować stosunkowo złożone struktury powierzchniowe o przewidywalnym składzie oraz organizacji przestrzennej. Przeprowadzone pomiary elektrochemiczne oraz optyczne potwierdziły zachodzenie trwałych zmian na powierzchniach poddanych modyfikacjom, a także dostarczyły wstępnych danych na temat wpływu warunków fizykochemicznych podczas procesów tworzenia warstw na niektóre ich właściwości strukturalne i funkcjonalne. Otrzymywane selektywne powierzchnie adsorpcyjne mogą stanowić warstwy receptorowe specyficznie rozpoznające i wiążące bioligandy o potencjalnych zastosowaniach w konstrukcji biosensorów lub w chromatografii powinowactwa oraz ekstrakcji do fazy stałej.

Opisany etap zadania badawczego, oparty na obserwacjach i doświadczeniach dwóch poprzednich części, stanowił jednocześnie eksploracyjny wstęp do dalszych planowanych badań, zmierzających do wytworzenia powierzchniowych struktur o charakterze biomimetycznym.

3. Opis teoretyczny adsorpcji jonów prostych w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz tlenek metalu/elektrolit, uwzględniający zmienność pojemności pseudokondensatorów podwójnej warstwy

(dr Piotr Zarzycki, prof. dr hab. Władysław Rudziński)

Klasyczne modele powierzchniowej kompleksacji opisujące adsorpcję jonów wodorowych i elektrolitu podstawnego na tlenkach zakładają stałą i niezależną od pH wartość pojemności elektrycznej. Dodatkowo, dopasowując doświadczalne krzywe gęstości ładunku powierzchniowego lub indywidualne izotermy adsorpcji jonów traktuje się pojemność jako jeden z parametrów najlepszego dopasowania.

Jednak dynamiczny charakter podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) i zależność jej właściwości od stężenia jonów potencjałotwórczych (jonów wodorowych) sugeruje także funkcyjną zależność opisujących ją parametrów elektrycznych (w tym pojemności elektrycznej). Podobne wnioski można wyciągnąć biorąc pod uwagę krzywe elektrokapilarne rutynowo otrzymywane dla granicy faz rtęć/elektrolit oraz fakt, że modele PWE granicy faz tlenek/elektrolit wywodzą się z modeli opracowanych dla granicy faz metal/elektrolit.

Wykorzystując klasyczną definicję pojemności różniczkowej PWE (cd) przeprowadzono symulacje Monte Carlo, dowodząc jej funkcyjnej zależności od pH roztworu. Wskazano również najważniejsze cechy tej zależności oraz potencjalne możliwości analizy układów rzeczywistych w oparciu o krzywą $cd=f(pH)$.

4. Opis teoretyczny kinetyki adsorpcji jonów dwuwartościowych na granicy faz tlenek metalu/elektrolit oparty na Statystycznej Teorii Transportu Międzyfazowego

(dr Wojciech Piasecki, prof. dr hab. Władysław Rudziński)

Izotermy adsorpcji dwuwartościowych jonów metali z roztworu na tlenkach i węglach aktywnych mogą być z powodzeniem opisywane przy użyciu Modelu Kompleksacji Powierzchni (SCM). Model ten pozwala przewidywać jak wielkość adsorpcji zależy od pH i siły jonowej roztworu. Jednak dotychczasowy opis kinetyki adsorpcji jonów na tych sorbentach sprowadzał się do zastosowania prostych równań empirycznych jak popularne równanie Elovicha,

$$\theta = a \ln[t] + b$$

gdzie: θ oznacza pokrycie, t czas, natomiast a i b to parametry najlepszego dopasowania.

Celem badań było stworzenie teoretycznej podbudowy dla tego równania. Założono, że powierzchnia adsorbentu jest silnie niejednorodna energetycznie i wyprowadzono izotermę adsorpcji dla jonów metalu używając prostokątnego rozkładu energii adsorpcji oraz przybliżenia kondensacyjnego dla izotermy lokalnej. Założono dodatkowo, że stężenie objętościowe dwuwartościowych jonów metalu jest niskie. Opierając się na tych założeniach i stosując do opisu kinetyki adsorpcji jonów Statystyczną Teorię Transportu Międzyfazowego (SRT) wyprowadziliśmy równanie Elovicha.

Jakkolwiek parametry otrzymanego w ten sposób równania mogą być interpretowane jedynie na poziomie jakościowym, a nie ilościowym, to możemy w końcu zrozumieć od jakich czynników eksperymentalnych zależą ich wartości.

7. Struktury samorganizujące się i monowarstwy nanocząstek

1. Wyznaczenie korelacji pomiędzy stopniem heterogeniczności powierzchni, regulowanego adsorpcją warstewek polielektrolitów, a pokryciami maksymalnymi i strukturą monowarstw cząstek koloidalnych

(prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk, dr hab. Maria Zembala, dr inż. Barbara Jachimska, mgr Aneta Michna, tech. Elżbieta Porębska)

Naprzemienne nanoszenie warstewek polielektrolitów o charakterze kationowym i anionowym jest efektywną metodą wytwarzania filmów polimerycznych o określonej architekturze i funkcjonalności. Pomimo istotnego znaczenia tych procesów, mało jest znanych metod, które umożliwiają ilościową charakterystykę fizykochemiczną tych filmów, w szczególności homogeniczności rozkładu ładunku powierzchniowego. Taką metodą jest osadzanie cząstek koloidalnych w kontrolowanych warunkach hydrodynamicznych. Celem przeprowadzonych prac było więc wyznaczenie kinetyki adsorpcji i struktury monowarstw cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych wytwarzanych przez kontrolowane nanoszenie multiwarstw polielektrolitów. Precyzyjne pomiary przeprowadzono dla chlorowodoru poliallilaminy (PAH) o ciężarze cząsteczkowym 70 000 i charakterze kationowym. Podstawowe parametry fizykochemiczne charakteryzujące cząsteczkę PAH wyznaczono na podstawie symulacji numerycznych, prowadzonych przy pomocy metody dynamiki molekularnej oraz pomiarów PCS współczynnika dyfuzji (promienia hydrodynamicznego) oraz stopnia jonizacji. Efektywną długość cząsteczki wyznaczono na podstawie pomiarów lepkości dynamicznej. Pokrycie polielektrolitu na powierzchni miki określano w precyzyjny sposób, porównując obliczenia teoretyczne z pomiarami potencjału przepływu prowadzonymi w kanale płasko-równoległym. Uzyskane dla PAH wyniki porównywano z pomiarami prowadzonymi dla modelowych układów kulistych cząstek koloidalnych. Obserwowane odchylenia zależności potencjału przepływu od pokrycia polielektrolitem interpretowano w oparciu o rozważania teoretyczne, uwzględniające wydłużony (sferoidalny) kształt cząsteczki. Kinetykę osadzania cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych wytworzonych przez monowarstwową adsorpcję PAH badano używając monodispersyjnych suspensji lateksów polistyrenowych w naczynku z napływem osiowo-symetrycznym. Wyznaczano początkowe szybkości osadzania cząstek lateksów w zależności od stopnia pokrycia powierzchni polielektrolitem oraz jego potencjału zeta. Wykazano, że początkowa szybkość osadzania cząstek wzrastała w sposób monotoniczny z pokryciem powierzchni (stopniem heterogeniczności). Zależność ta odbiegała jednak w zasadniczy sposób od wcześniej obserwowanej dla cząstek koloidalnych o rozmiarach mikrometra. Efekt ten interpretowano przy pomocy zaproponowanego modelu teoretycznego, uwzględniającego lokalne fluktuacje pokrycia polielektrolitem, prowadzące do zmian gęstości rozkładu ładunku elektrycznego. Wykazano, że w celu efektywnego osadzenia cząstek koloidalnych konieczne jest pojawienie się klastru powierzchniowego utworzonego z czterech do pięciu cząsteczek polielektrolitu. Wynik ten uzyskany po raz pierwszy w literaturze przedmiotu ma istotne znaczenie poznawcze dla interpretacji adsorpcji białek na powierzchniach heterogenicznych.

2. Wpływ siły jonowej roztworu na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego

(prof. dr hab. Kazimierz Małyś, dr Wanda Barzyk, dr Marta Krasowska, dr Marcel Krzan, mgr Jan Zawala, inż. Marta Barańska)

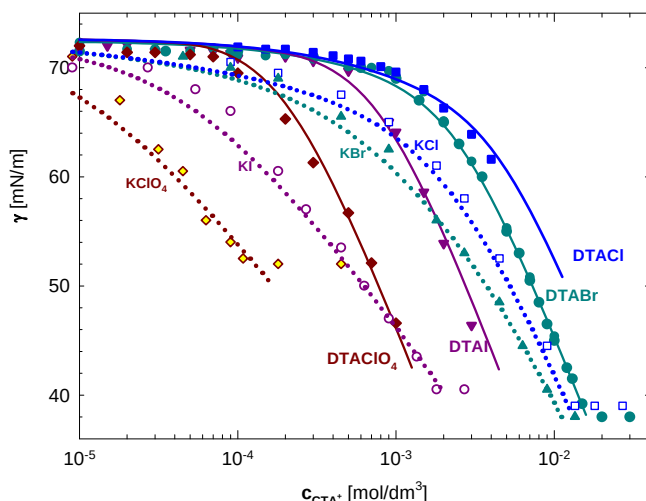
Stabilność filmów zwilżających zgodnie z teorią DLVO warunkowana jest głównie dwoma typami oddziaływań: (i) przyciągającymi oddziaływaniami van der Waalsa (o zasięgu ok. 1 nm) oraz (ii) odpychającymi oddziaływaniami elektrostatycznymi (o zasięgu od kilku do 100 nm, zależnym od siły jonowej roztworu). Podczas tworzenia się filmu zwilżającego następuje jego wyciekanie, w związku z tym w czasie wyciekania jego grubość maleje. Po uzyskaniu pewnej grubości oddziaływania elektrostatyczne zaczynają odgrywać decydującą rolę w jego stabilności. Badano procesy zachodzące podczas kolizji bańki z modelowym hydrofobowym (Teflon) oraz hydrofilowym (szkło) ciałem stałym w roztworach NaCl o stężeniach 0.01 i 0.001 M. Dla porównania przebiegu kolizji z powierzchnią hydrofobową użyto Teflonu o dwóch różnych szorstkościach powierzchni. Jednym z istotnych czynników mających wpływ na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego jest energia kinetyczna, czyli prędkość bańki w momencie kolizji. Wykonano pomiary wpływu siły jonowej (roztwory NaCl o stężeniach $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1}$ oraz 1 M) na prędkości wypływającej bańki. Bańka po oderwaniu od kapilary po początkowym okresie przyspieszenia uzyskiwała stałą prędkość, zwaną prędkością graniczną. Wykorzystując program do analizy obrazu wyznaczono profile prędkości lokalnej unoszącej się bańki, czyli prędkości lokalne bańki w funkcji odległości od kapilary oraz średnice pionową oraz poziomą w celu określenia stopnia deformacji bańki. Obliczono następnie prędkość graniczną bańki jako wartość średnią prędkości lokalnych, liczoną na odległości od kapilary, na której prędkości lokalne uzyskiwały stałą wartość. Otrzymane z obliczeń prędkości graniczne bańek unoszących się w roztworach NaCl porównano z prędkością graniczną bańki w wodzie destylowanej, w której wynosi ona 34,7 cm/s. Nie stwierdzono istotnego wpływu elektrolitu na prędkość bańki, jak również na pulsację jej kształtu oraz rozmiar. W pomiarach kinetyki powstawania kontaktu trójfazowego doświadczenia wykonywane były w taki sposób, że prawdopodobieństwo kolizji było zawsze 100%. Każda kolizja rejestrowana była przy użyciu szybkiej kamery (1182 Hz). Następnie z sekwencji kolejnych klatek obliczano prędkość bańki podczas kolizji, oraz czas, po jakim następowało utworzenie kontaktu trójfazowego (TPC). Stwierdzono, że (podobnie jak w przypadku wody destylowanej) na gładkiej powierzchni teflonu utworzenie kontaktu trójfazowego nie następowało natychmiast, a było poprzedzone kilkoma (4-5) cyklami "zderzenia-odbicia". Z każdym kolejnym cyklem bańka wytracała prędkość i, w pewnym momencie, następowało jej przyłączenie do powierzchni. Również przebieg kolizji bańki z szorstką powierzchnią Teflonu nie różnił się od zarejestrowanego w wodzie destylowanej – tutaj utworzenie TPC i przyłączenie bańki do Teflonu nastąpiło w czasie poniżej 3ms. Z oszacowanych przez nas wartości grubości filmu tuż przed jego pęknięciem (1-3 mikrony) wynika, że obecność elektrolitu nie wpływała na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego, ponieważ ta grubość rozerwania filmu ciekłego była wyraźnie wyższa niż zasięg oddziaływań elektrostatycznych (zakres od kilku do 100nm). Również nie zaobserwowaliśmy wpływu obecności elektrolitu na stabilność filmu zwilżającego w przypadku kolizji bańki ze szkłem. Tutaj, podobnie jak w przypadku analogicznych badań dla wody destylowanej, film był trwały, nie nastąpiło jego rozerwanie i kontakt trójfazowy nie został utworzony.

3. Wpływ przeciwjonów i polielektrolitów na adsorpcję jonowych surfaktantów na powierzchniach międzyfazowych

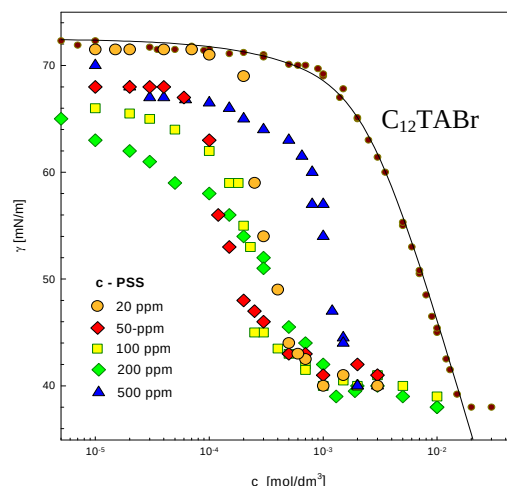
(doc. dr hab. Piotr Warszyński, dr Grażyna Para, inż. Marzena Noworyta)

Zastosowano opracowany model adsorpcji quasi-dwuwymiarowego elektrolitu (STDE) do opisu wpływu obecności 1-1 wartościowych elektrolitów; zawierających aniony Cl^- , Br^- , I^- i ClO_4^- na napięcie powierzchniowe wodnych roztworów; bromku cetylotrójmetyloamoniowego (C_{16}TABr) oraz chlorków i bromków decylo i dodecylopirydyniowych $\text{R}_{10}(\text{R}_{12})\text{PyBr}(\text{Cl})$, jak również wpływu polielektrolitu; (sodowej soli poli-sulfonianu styrenowego (PSS)) na adsorpcję C_{16}TABr . Otrzymano dobrą zgodność opisu teoretycznego z wynikami doświadczalnymi w szerokim zakresie stężeń surfaktantu i dodanego elektrolitu. Stwierdzono, że największy wpływ na aktywność powierzchniową badanych surfaktantów wywierają jony nadchloranowe i jodkowe. Podobnie jak dla surfaktantów kationowych typu czwartorzędowych soli amoniowych (Rys.1), aktywność powierzchniowa soli pirydyniowych w obecności 1-1 wartościowych elektrolitów jest zgodna z szeregiem aktywności jonów Hofmeistera $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Najmniejsze obniżenie napięcia powierzchniowego występuje w obecności 10^{-2}M NaCl większe dla 10^{-2}M NaBr a największe dla 10^{-2}M NaI , co oznacza dla soli dodecylopirydyniowej przesunięcie izoterm o 2 rzędy wielkości w kierunku niższych stężeń w stosunku do izoterm dla surfaktantu bez elektrolitu. W nieobecności elektrolitu aktywność powierzchniowa surfaktantów kationowych; zarówno czwartorzędowych soli amoniowych, jak i pirydyniowych jest zależna od rodzaju przeciwjonu w cząsteczce (Rys. 1).

Wykonano pomiary adsorpcji polielektrolitu PSS na powierzchni swobodnej z zaadsorbowanym kationowym surfaktantem: C_{12}TABr (Rys. 2). Stwierdzono silny synergizm oddziaływania surfaktantu z polielektrolytem wyrażający się obniżeniem napięcia powierzchniowego, ze wzrostem stężenia polielektrolitu związany z częściową neutralizacją ładunku powierzchniowego zaadsorbowanych cząsteczek C_{12}TABr przez PSS. Obniżenie napięcia powierzchniowego zmniejsza się przy wyższych stężeniach PSS, co wskazuje na występowanie konkurencji pomiędzy adsorpcją surfaktantu a tworzeniem kompleksu surfaktant - polielektrolit. Efekt ten jest obserwowany w mniejszym stopniu na granicy faz chloroform roztwór wodny.



Rys.1. Izotermie napięcia powierzchniowego C_{12}TAX od stężenia w czystym roztworze surfaktantu i C_{12}TABr w obecności 10^{-2}M elektrolitu KX . $\text{X} = \blacksquare - \text{Cl}^-$, $\bullet - \text{Br}^-$, $\blacktriangledown - \text{I}^-$, $\blacktriangle - \text{ClO}_4^-$ linie reprezentują wyniki dopasowania modelu adsorpcji STDE do danych eksperymentalnych.



Rys.2. Izotermie adsorpcji C_{12}TABr w obecności różnych stężeń PSS:

8. Badania nad ochroną dziedzictwa kultury

1. Detekcja uszkodzeń warstw dekoracyjnych zabytków przy użyciu wibrometrii laserowej

(doc. dr hab. Roman Kozłowski, dr Michał Łukomski, mgr Łukasz Lasyk)

Celem prowadzonych badań było bezpośrednie monitorowanie odspojień warstwy polichromii od drewnianego podłoża i jej uszkodzeń mechanicznych, przy zastosowaniu wibrometrii laserowej.

Fluktuacje parametrów klimatycznych powietrza wywołują zmiany zawartości wilgoci w warstwie powierzchniowej drewnianych obiektów zabytkowych, czego efektem jest jej pęcznienie lub skurcz. Zmiany wymiarowe z kolei prowadzą do naprężeń mechanicznych, które po przekroczeniu wielkości progowych powodują deformacje, pękanie i odspajanie warstwy polichromii od podłoża.

Opracowano metodę pomiaru odspojień polichromii polegającą na skanowaniu powierzchni obiektu przy pomocy laserowego czujnika drogi, a następnie na częstotliwościowej i amplitudowej analizie odpowiedzi warstwy malarskiej na wzbudzenie akustyczne. Wzbudzenie realizowane jest zarówno przy pomocy „białego szumu”, jak i sinusoidalnej fali dźwiękowej w szerokim zakresie częstotliwości (200kHz-8MHz). Wszechstronna analiza mierzonego sygnału pozwala na wykrycie i klasyfikowanie uszkodzeń powierzchni, jak również na monitorowanie ekspansji zniszczenia w testowych obiektach poddawanych różnym czynnikom niszczącym, takim jak szybkie zmiany temperatury i wilgotności względnej wymuszane w komorze klimatycznej. W rezultacie zbudowany układ eksperymentalny, dzięki wysokiej precyzji i powtarzalności pomiarów, umożliwia bezpośrednie i obiektywne pomiary niszczącego wpływu fluktuacji klimatu na warstwy dekoracyjne obiektów zabytkowych. Opracowana metoda badawcza może ponadto służyć do pomiarów destrukcyjnego wpływu wysokoczęstotliwościowych drgań na dzieła sztuki (np. podczas transportu) oraz do bardzo dokładnych pomiarów topologii obiektów.

Opracowana metodyka umożliwi realizację kolejnego etapu badań, jakim jest precyzyjne ilościowe ustalenie wielkości fluktuacji parametrów powietrza bezpiecznych dla drewnianych powierzchni polichromowanych. Pomiary prowadzone w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych przy pomocy wibrometru laserowego dostarczą ilościowych danych koniecznych do opracowania i upowszechnienia norm mikroklimatu w otoczeniu zabytkowych obiektów i zaleceń, co do systemów ogrzewania, wentylacji i klimatyzacji w budowlach zabytkowych.

2. Badania procesów starzenia celulozy metodą spektroskopii w podczerwieni: Weryfikacja modelu degradacji papieru celulozowego

(prof. dr Adam Bielański, dr Anna Lubańska, dr hab. Joanna Łojewska - UJ)

Temat badań tego projektu włącza się w nurt szerszych studiów nad degradacją ksiąg i archiwaliów prowadzonych w ramach Programu Rządowego „Kwaśny Papier” na Wydziale Chemii UJ. Degradacji celulozy towarzyszą zarówno przemiany chemiczne jak i strukturalne. Badania nad degradacją celulozy objęły trzy wątki: 1) testowanie modelu degradacji poprzez hydrolityczną i utleniającą ścieżkę reakcyjną na nowej bazie doświadczalnej; 2) korelacja wyników pomiarów metodami spektroskopowymi (FTIR, Raman, UV/VIS/NIR) i chemicznymi (pH, DP); 3) określenie struktury i przemian wiązań wodorowych w celulozie.

Opracowany dotychczas model degradacji ujmuje zarówno kwasową hydrolizę wiązań glikozydowych, dość dobrze opisaną w literaturze, jak i utlenianie, w tym głównie grup OH, w pierścieniach glukopiranozowych polimeru. W roku 2006 przeprowadzono badania celulozy podczas długoterminowego (do 50 dni) starzenia w warunkach dużej wilgotności (59% RH) w komorze klimatycznej. Wykonano serię badań transmisyjnych FTIR z wykorzystaniem komory preparatywnej stosując wcześniej wypracowane procedury pomiarowe. W odróżnieniu do warunków małej wilgotności stosowanych we wcześniejszych pomiarach degradacji, w warunkach dużej wilgotności dominuje utlenianie celulozy w kierunku tworzenia sprzężonych grup karbonylowych.

Wyniki tych badań opracowano ilościowo i skorelowano z wynikami otrzymanymi innymi metodami dla tych samych próbek. Sprzężone grupy karbonylowe w pozycjach 2 i 3 na pierścieniach monomerów okazały się być chromoforami dającymi złożone przejścia w zakresie nadfioletu. Określono rodzaj przejść elektronowych i zaproponowano prosty model tworzenia chromoforów. Żółknięcie celulozy powiązano z dużą absorpcją w zakresie 400-500 nm nie związaną z charakterystycznym przejściem elektronowym, a jedynie wolnym zanikiem intensywności pasm z nadfioletu. Znaczne poszerzenie pasm można tłumaczyć niejednorodnością próbek i specyfiką absorpcji dla polimerów. Zgodnie z zaproponowanym modelem tworzenia chromoforów, powstawaniu sprzężonych grup karbonylowych musi towarzyszyć rozrywanie wiązań glikozydowych, niezależne od hydrolizy. Wyniki otrzymane tymi metodami powiązano ze zmianami DP i pH starzonej celulozy. Stwierdzono, że metoda FTIR znakomicie nadaje się do badania postępu utleniania, które dominuje w małej i dużej wilgotności nawet w szczątkowej ilości tlenu.

Za zmiany strukturalne odpowiedzialna jest reorganizacja sieci intra- i intermolekularnych wiązań wodorowych w obrębie i pomiędzy cząsteczkami celulozy, a także z cząsteczkami wody zawartej w jej strukturze. Przemiany chemiczne i strukturalne są ze sobą sprzężone. Poznanie kinetyki i mechanizmu degradacji celulozy wymaga uwzględnienia również efektów strukturalnych. W celu rozpoznania typów wiązań wodorowych w cząsteczkach celulozy (papieru) przeprowadzono badania termicznej desorpcji wody metodą spektroskopii w podczerwieni. Doświadczenia prowadzono z wykorzystaniem komory reakcyjnej do prowadzenia reakcji *in situ* z możliwością monitorowania zmian za pomocą spektrometru FTIR. Wyniki badań pozwoliły usystematyzować wiązania względem ich mocy określanej na podstawie częstości drgań oraz temperatury desorpcji wody. Komplementarnym spojrzeniem na przemiany strukturalne w celulozie są wyniki badań temperaturowo programowanego zamrażania wody w papierze z wykorzystaniem metody różniczkowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W zależności od stopnia wilgotności rozpoznano różne typy wiązania cząsteczek wody z cząsteczkami celulozy. Kryterium różnicznania było ciepło i temperatura zamarzania, a także sama zdolność do tworzenia fazy stałej.

PROJEKTY BADAWCZE WŁASNE

1. Opis teoretyczny ewolucji czasowej układów adsorpcyjnych z powierzchnią energetycznie/strukturalnie heterogeniczną

(prof. dr hab. Władysław Rudziński)

Projekt badawczy 4 T09A 015 24 [2003-2006]

Badania dotyczyły teoretycznej analizy procesów kinetyki adsorpcji/desorpcji gazów na powierzchniach o dobrze zdefiniowanej strukturze, jak również na powierzchniach energetycznie i geometrycznie niejednorodnych. Celem prac było wyjaśnienie obserwowanych eksperymentalnie zjawisk towarzyszących procesom adsorpcji/desorpcji na bazie Statystycznej Teorii Transportu, STR. Teoria STR powstała w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku jako alternatywna do istniejącej teorii kinetyki reakcji chemicznych/adsorpcji, mianowicie teorii szybkości absolutnej, ART. Teoria ART. okazała się być dość ułomną w opisie zjawisk kinetyki adsorpcji/desorpcji, dlatego badania prowadzone w ramach realizacji projektu oparte były głównie na zastosowaniu teorii SRT. Równocześnie, stosowanie SRT miało na celu dalszy rozwój tego podejścia teoretycznego.

Zakres prac obejmował badania kinetyki adsorpcji dysocjatywnej wodoru na powierzchni Ni(100), azotu na powierzchni Fe(111) oraz azotu na powierzchni Rh(0001). Te badania doprowadziły do uzyskania wyników o fundamentalnym charakterze. Wykazano, że teoria SRT pozwala na zidentyfikowanie możliwych (najbardziej prawdopodobnych) ścieżek dysocjacji i adsorpcji. Opierając się na wynikach badań adsorpcji wodoru na powierzchni niklu oraz badaniach nad właściwym uogólnieniem teorii SRT na przypadek powierzchni energetycznie niejednorodnych, opracowano metodę analizy ilościowej widm termodesorpcji (TPD) wodoru z powierzchni katalizatorów niklowych (wyznaczenie rozkładu energii adsorpcji wodoru, czyli centrów aktywnych, na powierzchniach rzeczywistych katalizatorów). W trakcie dalszych badań nad analizą ilościową widm termodesorpcji (amoniaku) stwierdzono, że wyrażenie teoretyczne, na bazie którego wyznacza się rozkład energii adsorpcji, przewiduje, że w przypadku eksperymentów termodesorpcji prowadzonych w warunkach przepływowych, termodesorpcja ma praktycznie zawsze charakter quasi-równowagowy.

Kolejnym, bardzo istotnym wynikiem realizacji projektu było wykazanie, że czynnik częstotliwości uderzeń cząsteczek gazu z powierzchnią (ta częstotliwość jest podstawowym czynnikiem determinującym szybkość adsorpcji) jest liniową funkcją ciśnienia gazu bez względu na to jak wysoce nieregularna (fraktalna) jest struktura powierzchni. Co więcej, wykazano, że zmiana wartości czynnika częstości uderzeń jest stosunkowo niewielka ($\pm 50\%$), gdy struktura powierzchni zmienia się od idealnie płaskiej do wysoce nieregularnej struktury o wymiarze fraktalnym 2,5. Ten wniosek ma bardzo istotne znaczenie w analizie danych kinetycznych przy zastosowaniu określonych modeli teoretycznych, gdyż rzeczywiste powierzchnie mają zawsze strukturę geometrycznie nieregularną.

2. Synteza powłok ferrierytowych na podłożach metalowych metodą *in situ* i określenie ich właściwości fizykochemicznych

(doc. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski)

Projekt badawczy 4 T08C 036 25 [2003-2006]

Na podłożach zeolity mogą tworzyć trzy rodzaje warstw. Należą do nich warstwy ciągłe - filmy i błony oraz nieciągłe - powłoki. Celem tego grantu było uzyskanie powłok ferrierytowych na podłożach metalicznych oraz ich charakterystyka fizykochemiczna.

Na podłoża do syntez zeolitów wybrano folie ze stali żaroodpornej OH18J5, stali H18N9, podłoża niklowe i tytanowe. Powierzchnię stali FeCrAl utleniano w powietrzu i w atmosferze SO₂. Przeprowadzono pełną charakterystykę składu i morfologii uzyskanych zgorzelin. Stwierdzono, że powstała warstwa tlenkowa Al₂O₃ miała silnie rozwiniętą powierzchnię i była zbudowana z faz *alfa* i *theta*. Morfologia warstwy zależała od sposobu przygotowania próbki. Jako drugie podłoże przygotowano i zbadano spieki proszków niklu z tlenkiem niklu w formie utlenionej i zredukowanej.

Przeprowadzono syntezę na obu typach podłożu. Przy syntezie metodą *in situ* tylko w przypadku foli ze stali FeCrAl tworzyły się warstwy zeolitowe o wysokiej krystaliczności. W przypadku porowatego niklu (zarówno utlenionego, jak i zredukowanego) podczas syntezy tworzyła się cienka powłoka, ale była zbudowana z fazy amorficznej i zdeformowanych kryształów zeolitu. Do syntez wykorzystywano z powodzeniem również podkładki tytanowe i ze stali H18N9. Zbadano wpływ zarodkowania heterogenicznego i homogenicznego na wielkość pokrycia warstw ferrierytowych na podkładkach metalowych.

Do badania wielkości adhezji nanokryształów ferrierytu do podłoża metalowego zastosowano metodę mikroskopii sił atomowych AFM. Wyznaczono wielkość adhezji do podłożu przed i po modyfikacji powierzchniowej. Wyznaczono wielkość siły oddziaływania i stwierdzono, że zawierały się one w przedziale od 0,25±0,17 nN do 0,46±0,17 nN. Były specyficzne w stosunku do zastosowanego podłoża i sposobu jego przygotowania. W końcu jednomodalny lub dwumodalny charakter rozkładu sił na histogramach otrzymanych dla obu rodzajów powierzchni wskazywał na istnienie różnych właściwości adhezyjnych stali FeCrAl.

Przeprowadzone badania pozwoliły na zsyntetyzowanie metodą *in situ* trwałych powłok zeolitowych na różnego typu podłożach o wielkości pokrycia od 6 do 36 g/m². Zmieniając warunki syntezy (czas trwania, czas starzenia, stężenia krzemu, mieszanie żelu, i inne) ustalono, że czynnikiem decydującym o wielkości pokrycia jest ilość zarodków obecna w czasie syntezy. Wykazano stosunkowo mały wpływ ładunku powierzchni kryształów na tworzenie powłoki.

Przeprowadzono optymalizację syntez warstw na podłożach metalicznych, uzyskiwanych różnymi metodami. Zsyntetyzowano warstwy zeolitowe metodą *vapour-phase transport*. Posiadały one zbliżone wielkości pokrycia do tych uzyskanych metodą *in situ*, ale wykazywały znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną. Metoda ta jest obiecująca w przypadku zwiększenia skali syntezy i rokuje duże nadzieje z uwagi na mniejsze koszty syntezy i łatwiejszą kontrolę wielkości uzyskanego pokrycia warstwą zeolitową.

3. Zastosowanie fluorowego układu dwufazowego FBS (Fluorous Biphasic System) do katalitycznych procesów utleniania węglowodorów

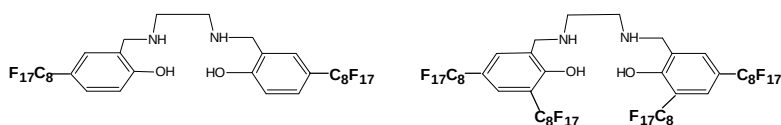
(prof. dr hab. Jerzy Haber)

Projekt badawczy 3 T09B 122 26 [2004-2007]

Fluorowa kataliza dwufazowa (FBC Fluorous Biphasic Catalysis) to nowa metoda prowadzenia procesu w katalizie homogenicznej pozwalająca na łatwe oddzielenie katalizatora od produktów reakcji i ponowne użycie katalizatora.

Celem pracy była synteza nowych kompleksów metalosalenowych z łańcuchami fluorowymi, zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i określenie aktywności katalitycznej w procesie epoksydacji olefin.

Pierwszy etap pracy polegał na syntezie perfluoroalkilowanego aldehydu salicylowego z dwoma lub czterema łańcuchami fluorowymi poprzez reakcje bromo podstawionych aldehydów salicylowych z jodkiem perfluorooktylowym. Ligandy salenowe zsyntezowano poprzez kondensację otrzymanych aldehydów z 1,2-dwuaminocykloheksanem w roztworze metanolu. Otrzymano dwa ligandy salenowe: salen(C₈F₁₇)₂ i salen(C₈F₁₇)₄.



Metalokompleksy salenowe zsyntezowano w reakcji odpowiedniego ligandu z octanami manganu, żelaza lub kobaltu. Otrzymano sześć makrocyklicznych kompleksów, które użyto jako katalizatory utleniania propylenu tlenem molekularnym w obecności aldehydu jako czynnika redukującego. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem normalnym. Głównym produktem reakcji był tlenek propylenu. Wszystkie kompleksy salenowe były aktywne w badanej reakcji, a kompleksy z czterema łańcuchami fluorowymi są bardziej aktywne niż kompleksy z dwoma łańcuchami. Kompleksy manganowe są bardziej aktywne od kompleksów kobaltu i żelaza.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że aktywność katalityczna kompleksów salenowych zależy od rodzaju centrum metalicznego oraz od ilości podstawników w pierścieniu salenowym. Łańcuchy fluorowe są podstawnikami silnie ściągającymi elektrony z pierścienia, co powoduje wzrost aktywności katalitycznej salenowych kompleksów perfluorowych w stosunku do metalosalenu bez podstawników.

4. Podstawy technologii otrzymywania złożonych materiałów tlenkowych do neutralizacji par toksycznych rozpuszczalników

(dr Alicja Michalik-Zym)

Projekt badawczy3 T08D 003 26 [2004-2006]

Celem projektu było opracowanie podstaw technologii otrzymywania złożonych materiałów tlenkowych zdolnych do katalizowania reakcji całkowitego spalania par toksycznych związków organicznych. Do otrzymania tych materiałów zaproponowano wykorzystanie związków chemicznych typu hydrotalkitów, uważanych obecnie za najbardziej obiecujące prekursory wieloskładnikowych katalizatorów tlenkowych. Stanowią one zasadowe sole dwóch kationów, z których jeden jest dwu- a drugi trójwartościowy i mogą być łatwo zsyntetyzowane w laboratorium. Łatwo ulegają rozkładowi termicznemu, a powstałe mieszaniny tlenków posiadają unikatowe właściwości, niemożliwe do osiągnięcia przy zastosowaniu innego rodzaju prekursorów. Wcześniej autorzy wykazali, że z hydrotalkitów, których głównymi składnikami są Cu i Cr można otrzymać katalizatory do całkowitego spalania bardziej aktywne niż katalizator komercyjny. Jednak ze względu na silnie rakotwórcze działanie Cr^{6+} obecne trendy w inżynierii katalizatorów nowej generacji nakazują odchodzenie od materiałów zawierających chrom. Pomysł zrealizowany w projekcie zasadał się na zastąpieniu chromu manganem, którego tlenki są również znane z bardzo dobrych właściwości katalitycznych w reakcjach całkowitego spalania.

Część eksperymentalna projektu polegała na określeniu wpływu parametrów syntezy i składu chemicznego prekursorów hydrotalkitowych na aktywność katalityczną otrzymanych z nich mieszanych tlenków w reakcji całkowitego utleniania lotnych związków organicznych. Osnowę badanych układów hydrotalkitowych stanowiły miedź i mangan, natomiast cynk i glin dodawane były jako modyfikatory struktury i właściwości fizykochemicznych. Jako substancje modelowe z grupy lotnych związków organicznych wybrano toluen, będący przykładem powszechnie stosowanego rozpuszczalnika nie zawierającego tlenu oraz etanol, jako przykład rozpuszczalnika, w którego składzie chemicznym występuje tlen. Stwierdzono, że badane układy katalityczne charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością. Ważną rolę odgrywają w nich procesy adsorpcji/desorpcji substratu i produktu. Adsorpcja toluenu jest odpowiedzialna za wysoką konwersję w niskiej temperaturze, natomiast adsorpcja CO_2 powoduje początkowe opóźnienie ewolucji tego produktu. W wyższych temperaturach, za sprawą gwałtownej desorpcji CO_2 zakumulowanego na powierzchni, obserwuje się wystąpienie ponad 100 % wydajności względem tego gazu. Efekty sorpcji toluenu są szczególnie silnie zaznaczone w układach o dużej względnej zawartości Mn. Badania prowadzone w ramach projektu wykazały, że dodatek glinu osłabia tendencję katalizatora do adsorpcji toluenu na powierzchni złoża. Dzieje się to kosztem niewielkiej utraty aktywności, ale jest bardzo istotne z technologicznego punktu widzenia, bowiem reakcja spalania toluenu jest procesem silnie egzotermicznym i zbyt duża ilość toluenu zgromadzonego na powierzchni katalizatora stwarza ryzyko eksplozji reaktora z powodu lokalnego wzrostu temperatury złoża katalitycznego. Katalizatory na podstawie Cu i Mn są także niezwykle aktywne w spalaniu etanolu i wykazują stuprocentową konwersję w całym badanym zakresie temperatur, począwszy od temperatury 50°C . Również w przypadku tej reakcji obserwuje się opóźnienie emisji CO_2 w stosunku do poziomu konwersji etanolu, spowodowane silną adsorpcją gazowych reagentów na powierzchni katalizatorów.

Wszystkie katalizatory otrzymane według procedur opracowanych w ramach projektu okazały się bardziej aktywne niż otrzymane z prekursorów hydrotalkitowych układy miedziowo-chromowe, co dowodzi celowości zastąpienia chromu manganem przy projektowaniu katalizatorów do całkowitego utleniania lotnych związków organicznych.

5. Mezoporowate nośniki krzemionkowe jako narzędzie do sterowania procesami katalizowanymi przez makrocycliczne metalokompleksy

(prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska)

Projekt badawczy 3 T09B 066 26 [2004-2007]

W ramach realizacji projektu badano przebieg reakcji katalitycznego utleniania cykloheksenu jodozobenzenem na katalizatorach metaloporfirynowych osadzonych w mezoporopowatych matrycach typu FSM-16. Struktury te dotowano glinem, by nadać im właściwości jonowymienne, po czym funkcjonalizowano w drodze wymiany kationowej metaloporfiryną MnTMPyP. Analiza teksturalna przed i po osadzeniu metaloporfiryny wykazała, że sposób aluminowania ma zasadniczy wpływ na dystrybucję kationów metaloporfirynowych pomiędzy wewnętrznym systemem mezoporów a zewnętrzną powierzchnią nośnika. Na materiałach aluminowanych bezpośrednio obserwuje się preferencyjną akumulację kationów MnTMPyP wewnątrz kanałów, natomiast w układach aluminowanych posyntezytowo znaczna część metaloporfiryny związana jest z zewnętrzną powierzchnią nośnika. Konkluzja ta znajduje potwierdzenie w obserwowanym rozkładzie produktów w reakcji utlenienia cykloheksenu. Na katalizatorach na osnowie FSM-16 aluminowanego bezpośrednio (oznaczone w Tabeli symbolem D) epoksydacja, będąca główną ścieżką reakcji dla swobodnej metaloporfiryny w układzie homogenicznym, jest wyraźnie zablokowana, a w produktach reakcji dominują związki allilowe. W przypadku katalizatorów, w których nośnikami są materiały FSM-16 aluminowane posyntezytowo (oznaczone w Tabeli symbolem P), w których znaczna ilość metaloporfiryny pozostaje na zewnątrz systemu porów, w produktach reakcji pojawiają się duże ilości epoksydu, co potwierdza obecność na powierzchni nośnika centrów MnTMPyP wolnych od ograniczeń przestrzennych. Wynik ten wskazuje na kluczowe znaczenie sposobu dotowania FSM-16 glinem dla kształtowania właściwości katalitycznych naniesionych metaloporfiryn. Potwierdza on jednocześnie, że badana reakcja jest czułą reakcją-sondą próbującą pośrednio dystrybucję glinu w mezoporowatych sitach krzemionkowych.

Tabela. Katalityczne utlenianie cykloheksenu jodozobenzenem¹

Katalizator	Aktywność ² [%]	Selektywność do epoksydu (%)	Selektywność do produktów allilowych ³ (%)
Al-FSM-16 nośniki	0	0	0
MnTMPyP nienaniesiony	28.0	85.9	14.1
MnTMPyP/FSM-16(Si/Al=40)/D	21.1	5.7	94.3
MnTMPyP/FSM-16(Si/Al=20)/D	25.8	8.4	91.6
MnTMPyP/FSM-16(Si/Al=40)/P	19.4	69.5	30.5
MnTMPyP/FSM-16(Si/Al=20)/P	23.9	70.3	29.7

¹temperatura pokojowa, argon, 16 h, cykloheksen:PhIO:metaloporfiryna = 800:20:1, rozpuszczalnik: 3 ml dichlorometanu i metanolu (1:2), stężenie MnTMPyP 0.67 mmol/dm³.

²liczba moli przereagowanego cykloheksenu/maksymalna możliwa liczba moli przereagowanego cykloheksenu (mol) wynikająca z ilości dodanego PhIO ×100%

³cycloheksenol and cycloheksenon

6. Struktura i aktywność enzymatyczna syntazy kwasu klawaminowego: teoretyczne badanie mechanizmu reakcji katalitycznej

(prof. dr hab. Ewa Broclawik)

Projekt badawczy 2 P04A 042 26 [2004-2007]

Syntaza kwasu klawaminowego (CS) jest jednym z najlepiej przebadanych przedstawicieli grupy niehemowych enzymów zależnych od α -ketoglutaranu (α -KG). Enzymy te do swojej aktywności wymagają obecności jonów Fe^{2+} oraz α -KG jako kosubstratu i katalizują w większości przypadków sprzężoną reakcję dekarboksylacji α -KG do bursztynianu i hydroksylacji nieaktywowanego wiązania C-H. Jeden z atomów zużywanego w reakcji tlenu molekularnego wbudowywany jest w powstającą grupę karboksylową bursztynianu, a drugi pojawia się w cząsteczce produktu. Syntaza kwasu klawaminowego produkowana przez szczep bakterii *Streptomyces clavuligerus* katalizuje trzy różne reakcje (hydroksylacji, cyklizacji i desaturacji) na szlaku syntezy kwasu klawaminowego, który jest prekursorem kwasu klawulanowego - ważnego z punktu widzenia farmakologicznego inhibitorem β -laktamaz. W bieżącym roku mechanizm oksydatywnej cyklizacji katalizowanej przez syntazę kwasu klawaminowego (CAS) został przebadany *in silico*. Pierwszy etap badań obejmował przeprowadzenie symulacji dynamiki molekularnej w celu otrzymania wiarygodnej struktury dla kompleksu CAS-Fe(IV)=O-substrat.

Następnie wykonano obliczenia potencjału średniej siły (PMF) dla procesu zbliżania pierścienia β -laktamowego do tlenu okso. W oparciu o wyniki symulacji dynamiki molekularnej wybrano stosunkowo duży model centrum aktywnego i wykorzystano go w badaniach DFT (B3LYP) nad mechanizmem reakcji. Wyniki tych badań sugerują, że po utworzeniu układu oksoferrylowego oksydacyjna cyklizacja katalizowana przez CAS obejmuje rozcięcie wiązania C4'(S)-H w pierścieniu β -laktamowym lub też przebiega według alternatywnego mechanizmu nie mającego precedensu. Mechanizm ten obejmuje: 1) utlenianie grupy hydroksylowej substratu do rodnika tlenowego, 2) analogiczny do reakcji retroaldolowej rozkład rodnika tlenowego do aldehydu i rodnika węglowodorowego stabilizowanego przez efekt donorowo-akceptorowy, 3) przeniesienie atomu wodoru z pozycji C4'(S) pierścienia β -laktamowego na grupę hydroksylową związaną z Fe(III) z jednoczesnym utworzeniem ylidu, i 4) 1,3-dipolową cykloaddycję aldehydu do ylidu. Mechanizm ten pozostaje w zgodzie z dostępnymi danymi eksperymentalnymi dla syntazy kwasu klawaminowego.

Dodatkowo mechanizm niestandardowych reakcji epimaryzacji i cyklizacji katalizowanych przez syntazę carbapenową (CarC) został przebadany za pomocą hybrydowej metody DFT (B3LYP). Kilka różnych modeli posłużyło do teoretycznych studiów nad pięcioma składowymi reakcjami elementarnymi. Zbadano zarówno modele protonowane, jak i nieprotonowane, aby określić wpływ wiązań wodorowych na mechanizm reakcji. Zaproponowano, że oprócz samego centrum żelazowego, residuum tyrozynowe, prawdopodobnie Tyr67, jest zaangażowane w etap abstrakcji wodoru. Obliczone energie i wysokości barier potwierdzają tę hipotezę oraz są zgodne ze znanymi wynikami doświadczalnymi dla CarC oraz innych oksygenaz zależnych od α -ketoglutaranu.

7. Opracowanie metodyki otrzymywania i określenie właściwości fizykochemicznych syntetycznych związków typu hydrotalkitu zawierających mangan

(dr inż. Roman Dula)

Projekt badawczy 3 T09A 066 27 [2004-2006]

W ramach projektu wykonano:

1. Syntezę trzech serii związków typu hydrotalkitu, przy wartościach $x=0,33$ oraz $0,25$ ($M^{2+}/M^{3+}=2$ oraz 3), zawierających następujące kombinacje metali: NiMgMn, CuMnAl, MgMnAl. W celach porównawczych zsyntetyzowano układy dwuskładnikowe, o wartości $x=0,33$: NiMn, MgMn, CuAl oraz MgAl.
2. Syntezę związków MgAl typu hydrotalkitu przy wartościach $x=0,33$ oraz $0,25$ interkalowanych anionem nadmanganianowym.
3. Badanie przebiegu rozkładu termicznego otrzymanych prekursorów hydrotalkitowych.
4. Określenie właściwości fizykochemicznych zsyntetyzowanych układów oraz produktów ich kalcynacji.

Do otrzymania tych układów wybrano metodę współstrącania w warunkach stałego pH i temperatury. Na podstawie sporządzonych krzywych miareczkowania potencjometrycznego ustalono wartość pH syntezy dla układów zawierających magnez, czyli MgMnAl oraz NiMgMn, równą 10 oraz dla układu CuMnAl, który nie zawiera magnezu, równą 9. Dla preparatów dwuskładnikowych: MnAl, MgMn, NiMn oraz CuAl, zastosowano pH syntezy odpowiednio równe 10 - dla pierwszych 3 próbek oraz równe 9 - dla próbki ostatniej. Zbadano wpływ parametrów syntezy takich jak: temperatura prowadzenia syntezy, szybkość dozowania reagentów, czas starzenia precypitatu, warunki suszenia, dążąc do uzyskania materiałów stanowiących czyste związki typu hydrotalkitu, pozbawione obcych faz i zanieczyszczeń.

Dyfraktogramy preparatów otrzymanych w efekcie zastosowania zoptymalizowanych procedur syntezy wykazały, że uzyskano materiały o strukturze warstwowej, a wyznaczone wartości parametru d_{003} opowiadają wartościom podawanym w literaturze dla węglanowych form hydrotalkitu. Także metodą spektroskopii IR wykazano obecność w przestrzeniach międzywarstwowych testowanych preparatów wyłącznie anionów CO_3^{2-} . Niewielką domieszkę rodochrozytu, MnCO_3 , zaobserwowano jedynie w przypadku 3 preparatów o wyższej względnej zawartości manganu: CuMnAlCO_3 , $\text{CuMn}_2\text{AlCO}_3$ i $\text{MgMn}_2\text{AlCO}_3$ oraz w preparacie Ni_2MnCO_3 . Stosunki atomowe kationów metalicznych w otrzymanych próbkach, wyznaczone metodą ICP AES, były bliskie wartościom zamierzonym. Stwierdzono, że zmiany parametrów syntezy, takich jak: podniesienie temperatury reakcji, wydłużenie czasu dozowania reagentów, wydłużenie czasu starzenia precypitatu, wpływają na zwiększenie stopnia krystaliczności otrzymanych preparatów hydrotalkitowych, zarazem jednak sprzyjają wzrostowi kryształów faz niepożądanych.

Do otrzymania preparatów interkalowanych anionami MnO_4^- opracowano nową, trójetapową metodę syntezy: i) synteza azotanowej formy hydrotalkitu MgAl metodą współstrącania, przy stałym $\text{pH}=10$, w temperaturze 50°C ; ii) interkalacja anionami MnO_4^- metodą wymiany anionowej w temperaturze pokojowej przez 2h; iii) redukcja anionów MnO_4^- przy pomocy reagentów organicznych (96% wodnego roztworu etanolu) w temperaturze pokojowej przez 1h.

W otrzymanych preparatach o stosunku $\text{Mg}/\text{Al}=2$ oraz $\text{Mg}/\text{Al}=3$ udało się wprowadzić mangan w ilości wynoszącej 50% wartości zamierzonej, w porównaniu do ok. 10-20 % przy zastosowaniu innych, stosowanych dotąd, metod syntezy. Prace nad udoskonaleniem opisanej preparatyki są w toku.

8. Zlokalizowana adsorpcja cząstek koloidalnych w procesach tworzenia pokryw wielowarstwowych metodą "warstwa po warstwie"

(dr Paweł Weroński)

Projekt badawczy 3 T09A 089 27 [2004-2006]

Przeprowadzono symulacje komputerowe adsorpcji wielowarstwowej twardych (nieoddziaływujących) cząstek kulistych zgodnie z wcześniej opracowanym modelem teoretycznym. Symulacje adsorpcji wielowarstw złożonych z dwudziestu monowarstw zostały przeprowadzone dla kilku wybranych wartości pokrycia pierwszej warstwy. W oparciu o dane otrzymane w symulacjach Monte Carlo obliczono dwu- i trójwymiarowe funkcje korelacyjne pozwalające na ilościowy opis struktury wielowarstwy. Przygotowano także oprogramowanie do obliczania rozkładu gęstości wielowarstwy i wyznaczono ten rozkład dla sześciu powyższych wartości pokrycia pierwszej warstwy. Otrzymane wyniki wskazują na ścisłą zależność pomiędzy pokryciem pierwszej monowarstwy i profilem gęstości wielowarstwy. Profil ten jest stosunkowo „gładki” w przypadku niskiego pokrycia w pierwszej monowarstwie, natomiast wraz ze wzrostem pokrycia pierwszej warstwy okresowe zmiany gęstości wielowarstwy rosną. Ostateczne ukształtowanie się powierzchniowej (zewnętrznej) struktury wielowarstwy następuje po zaadsorbowaniu kilkunastu monowarstw.

Opracowano również nowy model teoretyczny adsorpcji wielowarstwowej cząstek miękkich (oddziaływujących) na powierzchniach częściowo pokrytych mniejszymi cząstkami koloidalnymi, a także na centrach kulistych o skończonych rozmiarach. Model ten, stanowiący uogólnienie modelu przypadkowej adsorpcji sekwencyjnej z uwzględnieniem krzywoliniowej trajektorii cząstki w obszarach występowania sił przyciągających, rozszerzono następnie na przypadek adsorpcji wielowarstwowej. Przygotowano programy komputerowe i przeprowadzono symulacje adsorpcji wielowarstwowej z uwzględnieniem odpychającego oddziaływania elektrostatycznego między kulistymi cząstkami koloidalnymi należącymi do tej samej monowarstwy oraz przyciągającego oddziaływania między cząstkami sąsiednich monowarstw. Symulacje adsorpcji wielowarstw złożonych z dwudziestu monowarstw zostały przeprowadzone dla kilku wybranych wartości siły jonowej elektrolitu i pokrycia pierwszej warstwy. Porównano struktury otrzymane w symulacjach Monte Carlo i wykazano, że wraz ze wzrostem siły jonowej elektrolitu i zmniejszeniem zasięgu oddziaływań elektrostatycznych porowatość wielowarstwy maleje. Wykazano także, że wraz ze wzrostem pokrycia pierwszej warstwy zanikają lokalne obszary o symetrii sferycznej, a symetria struktury wielowarstwy staje się płaska. Przygotowano także programy do obliczania funkcji korelacyjnych jedno-, dwu- i trójwymiarowych, a także oprogramowanie do obliczania rozkładu gęstości wielowarstwy cząstek miękkich. Oprogramowanie to wykorzystano następnie do obliczenia funkcji korelacyjnych i profili gęstości wysymulowanych wielowarstw. Profil ten wskazuje, że występowanie oddziaływania elektrostatycznego między adsorbowanymi cząstkami powoduje stopniowe rozwarstwienie poszczególnych monowarstw i powstanie wielowarstwy o wyraźnie zdefiniowanych maksimach gęstości, odpowiadających poszczególnym monowarstwom. Podobnie jak w przypadku twardych cząstek, ostateczne ukształtowanie się powierzchniowej (zewnętrznej) struktury wielowarstwy następuje po adsorpcji kilkunastu monowarstw. W zakresie niskiej siły jonowej gęstość wielowarstwy jest kilkukrotnie niższa niż w przypadku twardych cząstek.

9. Dynamiczne struktury adsorpcyjne – wpływ substancji powierzchniowo aktywnej na zmiany ruchliwości powierzchni międzyfazowej

(prof. dr hab. Kazimierz Małyś)

projekt badawczy 3 T09A 164 27 [2004-2006]

Celem projektu badawczego było określenie mechanizmu i najważniejszych parametrów decydujących o powstaniu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej unieruchamiającej powierzchnię wypływającej bańki. Badane były: i) kinetyka i mechanizm powstawania dynamicznej warstwy adsorpcyjnej: jak zależą one od rodzaju SPA, ii) jakie jest minimalne pokrycie adsorpcyjne konieczne do unieruchomienia ciekłej powierzchni międzyfazowej i drastycznego zmniejszenia prędkości bańki, iii) czy wielkość tego minimalnego pokrycia adsorpcyjnego powodującego zahamowanie ruchliwości ciekłej powierzchni międzyfazowej zależy od struktury cząsteczki substancji powierzchniowo aktywnej.

W okresie sprawozdawczym wykonane zostały wszystkie zaplanowane w projekcie badawczym pomiary eksperymentalne. Pomiary wykonano za pomocą nowoczesnego zestawu badawczego umożliwiającego kontrolowane wytwarzanie pojedynczych baniek oraz monitorowanie i rejestrację ich ruchu na dystansie do 300mm od kapilary. Wykorzystując program do analizy obrazu wyznaczono profile prędkości lokalnej unoszącej się bańki, czyli prędkości lokalne bańki w funkcji odległości od kapilary oraz jej średnice w celu określenia stopnia deformacji bańki. Obliczono następnie prędkość graniczną bańki jako średnią wartość z prędkości lokalnych. Pomiary wykonano kolejno w roztworach n-octylo-sulfonianu sodowego o następujących stężeniach równych $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $8 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ oraz w roztworach roztworach Bovine Serum Albumin (BSA) o stężeniach $1.5 \cdot 10^{-8} \text{M}$, $4 \cdot 10^{-8} \text{M}$, $7.5 \cdot 10^{-8} \text{M}$, $1.5 \cdot 10^{-7} \text{M}$, $4 \cdot 10^{-7} \text{M}$ oraz $6 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Wykazano, że początkowe przyspieszenia baniek zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia roztworu od wartości 930cm/s^2 w wodzie destylowanej do około 500cm/s^2 w stężonych roztworach n-octylo-sulfonianu sodowego i ca. 600cm/s^2 w roztworze BSA o najwyższym badanych stężeniu $6 \cdot 10^{-7} \text{M}$. W przypadku roztworów n-octylo-sulfonianu sodowego o stężeniach niższych od $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i we wszystkich badanych roztworach BSA obserwowane było maksimum na profilach prędkości lokalnych. Maksimum to nie występowało w przypadku ruchu baniek w wodzie destylowanej i przy dużych stężeniach roztworów n-octylo-sulfonianu sodowego. Wykazano, że wielkość maksimum, jego czas zanikania i osiągane później wartości prędkości granicznych zależą od rodzaju substancji powierzchniowo aktywnej i jej stężenia. Oznacza to, że istnieje ścisła zależność pomiędzy prędkościami lokalnymi baniek w w/w roztworach n-octylo-sulfonianu sodowego i BSA, a wartościami pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni bańki w momencie jej oderwania od kapilary. Zależności takie zostały znalezione w czasie wcześniejszych badań nad różnymi grupami związków powierzchniowo aktywnych. Jednakże obecny stan wiedzy na temat właściwości powierzchniowych badanych obecnie związków nie pozwala na określenie stopni pokrycia powierzchniowego dla baniek narastających w roztworach w/w substancji. Wykonanie dokładnych pomiarów izoterm adsorpcji w/w związków pozwoli na dokonanie niezbędnych obliczeń określających stopnie pokrycia adsorpcyjnego. W przypadku BSA zweryfikowano również eksperymentalnie wpływ szerokiego spektrum różnych wartości pH na przebieg zmian wartości prędkości lokalnych baniek. Wykazano, że zmiana siły jonowej roztworu nie wpływa w zauważalny sposób na procesy adsorpcji/desorpcji oraz na tempo powstawania gradientów sił powierzchniowych na powierzchniach międzyfazowych baniek.

10. Określenie mechanizmów fizykochemicznych tworzenia wielowarstwowych nanomateriałów ceramicznych o podwyższonej biokompatybilności

(dr inż. Barbara Jachimska)

Projekt badawczy 3 T08D 045 29 [2005-2007]

Wielowarstwowe nanomateriały o kontrolowanej architekturze i funkcjonalności stały się przedmiotem intensywnych badań naukowych w ostatnich latach ze względu na szeroki obszar potencjalnych zastosowań praktycznych, głównie w medycynie. Istotne znaczenie biomedyczne zyskują nowoczesne nanomateriały o budowie warstwowej, wytwarzane przez wbudowywanie w warstwy polielektrolitów naniesionych na powierzchnię międzyfazowych cząstek bioceramicznych (hydroksyapatytów), białek, metalokompleksów. Multiwarstwy polielektrolitów z wbudowanymi białkami lub biokompatybilnymi materiałami ceramicznymi naniesione na powierzchnie metaliczne znajdują szerokie zastosowanie przy produkcji implantów dentystycznych i ortopedycznych. Aby w sposób kontrolowany tworzyć materiały wielowarstwowe wykonano badania struktury polielektrolitów w roztworach elektrolitu w zależności od ich budowy, ciężaru cząsteczkowego oraz stopnia jonizacji, regulowanego wartością pH. Do badań zastosowano polielektrolity: polyallylamine hydrochloride (PAH), kationowy oraz polysodium 4-styrenesulfonate (PSS) anionowy, oba o masie cząsteczkowej 70 000. Charakterystyka polielektrolitów została określona na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej, promienia hydrodynamicznego (wyznaczanego na podstawie współczynnika dyfuzji) oraz pomiarów lepkości w zależności od pH oraz siły jonowej roztworu. Pomiary ruchliwości elektroforetycznej oraz współczynniki dyfuzji wykonano na aparacie Zetasizer Nano ZS firmy Malvern. Symulacji kształtu oraz konformacji łańcucha polielektrolitu wykonano stosując dynamikę molekularną program HyperChem 7.5.

Bardzo ważna jest również charakterystyka fizykochemiczna wbudowywanych do warstwy polielektrolitowej cząstek ceramicznych czy białek. Przeprowadzono pełną charakterystykę strukturalną i fizykochemiczną stosowanych materiałów ceramicznych: hydroksyapatyt (HAP), fosforan trójwapniowy (TCP), mieszaniny (TCP+HAP) oraz tlenku cyrkonu ZrO_2 . Badania obejmowały: określenie składu fazowego oraz stopnia krystaliczności w oparciu o badania rentgenowskie (XRD Philips) oraz metodą spektrometrii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR), wyznaczono powierzchnię właściwą proszków mineralnych przez adsorpcje N_2 używając wielopunktowej metody BET (Quantochrome USA), określenie rozkładu wielkości ziaren mineralnych (dyfraktometr laserowy LS 13 320 Beckman Coulter Inc) oraz wyznaczono ładunek cząstek na podstawie wielkości potencjału zeta (Zetasizer Nano ZS).

11. Wpływ położenia metalu przejściowego w strukturze heteropolizwiązku na jego aktywność katalityczną i na mechanizm reakcji utleniania węglowodorów cyklicznych

(dr inż. Katarzyna Pamin)

Projekt badawczy 3 T09A 092 29 [2005-2009]

Heteropolikwasy modyfikowane metalami przejściowymi znane są jako efektywne katalizatory reakcji utleniania. Można je łatwo modyfikować poprzez zmianę składników wchodzących w skład cząsteczki, takich jak typ atomu addenda, heteroatomu, czy też jonu zobojętniającego. Dzięki swojej wielofunkcyjności, polegającej na łączeniu właściwości kwasowych z właściwościami redoksowymi, mogą być one wykorzystywane w reakcjach wieloetapowych takich jak utlenianie słabo reaktywnych organicznych związków. Tak podstawione heteropolizwiązki wykazują wiele podobieństw do kompleksów metaloorganicznych zawierających makrocycliczne ligandy, takie jak metaloporfiryny i ich analogi metaloftalocyjaniny i metalosaleny.

Celem projektu było otrzymanie soli tetrabutylamoniovych kwasów $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ i $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ z metalami przejściowymi w pozycji addenda. W przypadku kwasu $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ otrzymano monopodstawione aniony lakunarne z kobaltem, manganem lub żelazem. Natomiast gdy kwasem wyjściowym był $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ to otrzymano monopodstawione aniony lakunarne z manganem lub kobaltem. W przypadku reakcji z jonami Fe^{2+} , zamiast odpowiednio podstawionej struktury lakunarnej, otrzymano mieszaninę dwóch związków. Świadczy to o kinetycznej niestabilności zredukowanej formy struktury wyjściowej $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, która w obecności soli żelazawych ulega rozkładowi. Wprowadzenie kationów tetrabutylamoniovych ($\text{n-Bu}_4\text{N}$) do struktury anionu lakunarnego pozwoliło na otrzymanie związków rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymane preparaty zostały scharakteryzowane za pomocą analizy termicznej, rentgenograficznej, spektroskopii FTIR i UV-Vis. W widmie UV-Vis eterowego roztworu bromku tetrabutylaminy obserwowano pasmo przy 211 nm. Po wprowadzeniu kationu tetrabutylamonioowego do struktury monopodstawionych anionów Keggina obserwowano przesunięcie tego pasma do około 240 nm. Widmo FTIR anionu lakunarnego modyfikowanego kationami tetrabutylamoniovymi wskazuje na obecność wszystkich charakterystycznych dla struktury Keggina pasm, ale równocześnie powstanie struktury lakunarnej prowadzi do wzrostu złożoności widma na skutek obniżenia symetrii związku. W widmie FTIR kwasu $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ występuje charakterystyczne pasmo drgań rozciągających P-O przy 1080 cm^{-1} , które w widmie $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ można obserwować przy 1070 cm^{-1} . Synteza lakunarnych anionów Keggina obu tych kwasów prowadzi do rozszczepienia tego pasma na dwa pasma. Takie rozszczepienie jest charakterystyczne dla powstania anionów lakunarnych. W widmach soli tetrabutylamoniovych monopodstawionych anionów Keggina obserwujemy pojawienie się pasm przy 1483 i 1380 cm^{-1} , obecnych w widmie bromku tetrabutylaminy. Widma FTIR i UV-Vis potwierdzają syntezę soli tertabutylamoniovych kwasu fosfowolframowego z różnymi metalami przejściowymi.

12. Zastosowanie makrocyklicznych kompleksów metali przejściowych: metaloporfiryn, metaloftalocyjanin i metalosalenów do katalitycznego utleniania propylenu

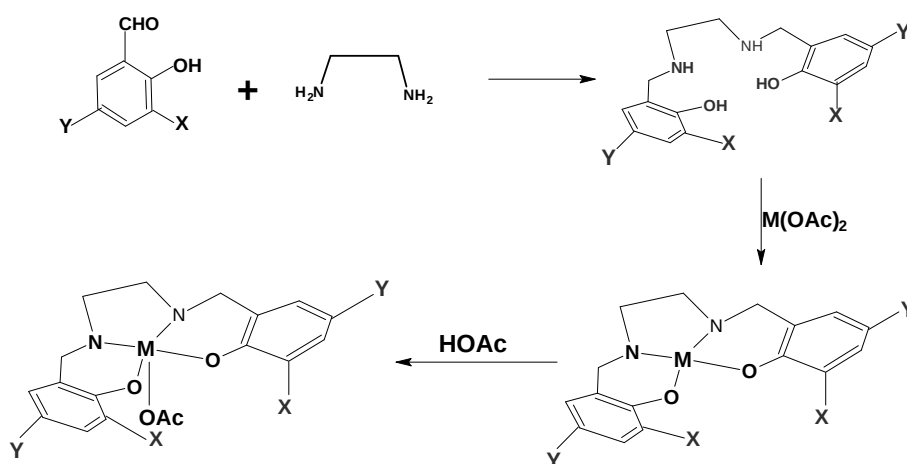
(dr Jan Połtowicz)

Projekt badawczy 3 T09B 091 29 [2005-2009]

Kompleksy salenowe, analogi metaloporfiryn, są często stosowane jako katalizatory reakcji utleniania węglowodorów. Szczególnie szerokie zastosowanie znalazły kompleksy salenowe np. katalizatory Jacobsena w reakcjach asymetrycznej epoksydacji olefin. Synteza takiego makrocyklicznego pierścienia jest łatwa i tania, a jego właściwości można w prosty sposób modyfikować poprzez wprowadzenie podstawników do substratów reakcji: aldehydu salicylowego lub aminy. Saleny tworzą trwałe kompleksy z wieloma metalami. Kompleksy z podstawnikami ściągającymi elektrony z pierścienia wykazują zwykle większą aktywność katalityczną od kompleksów bez podstawników.

Celem naszej pracy była synteza ligandów salenowych z podstawnikami donorującymi elektrony do pierścienia, ich kompleksów manganowych oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych.

Ligandy salenowe otrzymano poprzez kondensację odpowiednio podstawionego aldehydu salicylowego i 1,2-dwuaminocykloheksanu w 96% roztworze etanolu. Kompleksy manganowe salenMn(II) otrzymano w reakcji odpowiedniego ligandu z octanem manganu(II) w roztworze CH_2Cl_2 /metanol, a kompleksy salenMn(III)OAc otrzymano metodą Jacobsena. Syntezę tych ligandów i ich kompleksów można przedstawić następującym schematem:



Schemat 1. Otrzymywanie ligandów i kompleksów salenowych (gdzie $\text{X}=\text{H}$ i $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{OCH}_3$ i $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{t-Bu}$ i $\text{Y}=\text{t-Bu}$, $\text{X}=\text{H}$ i $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5$)

Otrzymano pięć ligandów salenowych i dziesięć salenowych kompleksów manganu(II) i manganu(III). Wykonano badania fizykochemiczne zsyntezowanych kompleksów salenowych metodami spektroskopowymi UV-Vis, FT-IR, EPR oraz cykliczną woltamperometrią.

13. Membrany na bazie zeolitów typu MFI, FAU i BEA jako nowe nanomateriały dla procesów rozdziału mieszanin węglowodorów

(doc dr hab. inż. Mirosław Derewiński)

Projekt badawczy 3 T09A 029 29 [2005-2008]

Celem badań realizowanych w ramach grantu jest opracowanie efektywnych metod syntezy membran (cienkich filmów) zeolitowych na stałym, porowatym nośniku. Membrany utworzone przez ciągłą warstwę przerastających się kryształów stanowią nową grupę nanomateriałów, które ze względu na wysoką selektywność rozdziału, znaczną odporność termiczną oraz wytrzymałość mechaniczną mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych technologiach rozdziału mieszanin.

W roku sprawozdawczym prowadzono badania nad syntezą - w warunkach hydrotermalnych - membran samonośnych na powierzchni rtęci. Membrany takie, pomimo braku praktycznych zastosowań z uwagi na niską wytrzymałość mechaniczną, są doskonałym układem modelowym pozwalającym na określenie wpływu parametrów syntezy na możliwości tworzenia i właściwości otrzymywanych filmów zeolitowych. Zoptymalizowano warunki konieczne do otrzymania membran samonośnych na bazie silikalitu-1 oraz zeolitów MFI i BEA. Określono wpływ temperatury, czasu, ilości użytego żelu oraz czystości rtęci na właściwości powstającego filmu (orientacja kryształów po obu stronach membrany, szybkości jej tworzenia i grubość powstającej ciągłej warstwy, obecność defektów w warstwie filmu). Wykazano, że pomimo stosowania warunków (temperatura, czas, skład chemiczny żelu, stosowany szablon organiczny), które w standardowej syntezie prowadzą do tworzenia struktury BEA, w przypadku tworzenia cienkiego filmu na powierzchni Hg powstającą ciągłą warstwę tworzą kryształy o strukturze MFI.

Równolegle prowadzono badania nad syntezą nanokryształów (o wielkości poniżej 200 nm) zeolitów typu MFI, BEA i FAU. Preparaty te niezbędne do prowadzenia syntez membran na stałych nośnikach, tzw. metodą „wtórnego wzrostu”, w której tworzenie warstwy filmu następuje wyłącznie w wyniku wzrostu osadzonych w pierwszym etapie nanokryształów. Charakterystyczne dla tej metody wyeliminowanie etapu nukleacji zarodków nowych kryształów, prowadzi do większej jednorodności powstającego filmu oraz pozwala na pełniejszą kontrolę procesu jego tworzenia i modelowania właściwości. Opracowano i zoptymalizowano warunki otrzymywania nanokryształów zeolitów typu BEA i MFI.

Wykorzystując uzyskane wyniki oraz przygotowane materiały, rozpoczęto syntezy membran typu MFI oraz BEA na powierzchni porowatych nośników, uzyskanych w wyniku spiekania sprasowanego proszku kwarcowego. Określono wpływ składu chemicznego żelu ($\text{Si/Al} = 30\div 70$) raz warunków syntezy na właściwości (jednorodność i grubość filmu zeolitowego, orientacja kryształów, profile zmian zawartości Si i Al) otrzymywanych membran. Wykazano, że w przypadku syntezy membran typu MFI, w większości przypadków dominuje – niekorzystna ze względu na ograniczony dostęp do prostych kanałów zeolitu – orientacja [h0h] kryształów. Obniżenie zawartości glinu w żelu ($\text{Si/Al} = 70$) oraz wzrost temperatury syntezy (do 180°C) prowadzi do częściowej zmiany dominującej orientacji kryształów w warstwie powierzchniowej membrany, na [00l]. Aktualnie prowadzone są badania właściwości otrzymanych membran na nośnikach (technikami XRD, SEM, EDX) pod kątem optymalizacji warunków syntezy pozwalającej na otrzymanie pozbawionych defektów membran.

14. Badania efektywności aktywacji wodorowej naniesionych katalizatorów na osnowie złota

(dr Erwin Lalik)

Projekt badawczy 1 T09A 094 30 [2006-2009]

Projekt związany jest z odkryciem w IKiFP PAN oddziaływania gazów szlachetnych takich jak hel, neon lub argon z układami metal-wodór. W szczególności, oddziaływanie to w zasadniczy sposób wpływa na efektywność aktywacji wodorowej katalizatora złotowego (Rys. 1), poprzez zastosowanie sekwencji wodór/argon/wodór zamiast zwykłej aktywacji polegającej na jednorazowym kontakcie katalizatora z wodorem poprzedzającym właściwą reakcję utleniania CO do CO₂. Jednocześnie, przy pomocy mikrokalorymetru przepływowego do gazów, stwierdza się silny efekt egzotermiczny towarzyszący tak zmodyfikowanej sekwencji aktywacyjnej, znacznie przekraczający efekty cieplne obserwowane podczas kontaktu wodoru z katalizatorem bez udziału gazu szlachetnego.

Rys. 1. Efektywność aktywacji wodorowej z udziałem argonu dla katalizatora Au/(75%TiO₂+25%SiO₂) w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO do CO₂ w porównaniu do aktywacji wodorowej tego samego katalizatora bez udziału Ar

W ciągu pierwszych ośmiu miesięcy projekt przewidywał rozszerzenie funkcjonalności mikrokalorymetru przepływowego uzyskane przez podłączenie spektrometru masowego, który umożliwi jednoczesną analizę wszystkich gazów opuszczających celkę mikrokalorymetryczną. Na podstawie przeprowadzonego rozeznania literaturowego i rynkowego, sprecyzowane zostały parametry urządzenia do ciągłej analizy gazów metodą spektrometrii masowej. Parametry te stały się następnie podstawą ogłoszonego przetargu, w wyniku którego wybrano dostawcę instrumentu i dokonano zamówienia. Dostawca zobowiązał się do dostarczenia przyrządu do końca stycznia 2007, co powinno umożliwić połączenie obu instrumentów w terminie zgodnym z harmonogramem projektu.

Przeprowadzona została synteza katalizatorów typu Au/(TiO₂+SiO₂) o różnym składzie nośnika. Trwają pomiary kalorymetryczne efektów cieplnych sorpcji wodoru na próbkach tych katalizatorów. Rozpoczęte zostały również testy ich aktywności katalitycznej w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO do CO₂ z wykorzystaniem mikroreaktora przepływowego.

15. Mechanizmy tworzenia multiwarstw o kontrolowanej mikroarchitekturze na powierzchniach metalicznych

(dr Lilianna Szyk-Warszyńska)

Projekt badawczy 1 T09A 123 30 [2006-2009]

Niniejszy projekt badawczy ma na celu poznanie mechanizmów i rozwinięcie ilościowego opisu zjawisk wielowarstwowej adsorpcji polielektrolitów, cząstek koloidalnych i mikrokapsulek na powierzchniach heterogenicznych i przewodzących w warunkach działania pól sił hydrodynamicznych i sił zewnętrznych.

W ramach projektu do tej pory przeprowadzono m. in. modyfikację multiwarstwami polielektrolitów powierzchni miki i krzemu metodą sekwencyjnej adsorpcji polikationów i polianionów na powierzchniach makroskopowych. Główną siłą napędową procesu sekwencyjnej adsorpcji są oddziaływania elektrostatyczne, a nałożenie kolejnej warstwy jest możliwe dzięki nieskompensowanemu, przeciwnemu ładunkowi na powierzchni poprzedniej warstwy.

Jako modelowe polielektrolity zostały zastosowane: poli(4-styrenosulfonian)sodu (PSS), chlorowodorek poli(alliloaminy) (PAH), oraz PAH znaczone fluorescencyjnie (PAH*) i polietyleno imina (PEI). W pierwszym etapie badań roztwory polielektrolitów były przygotowywane w wodnym roztworze 0.015 M NaCl o pH=4, z którego zachodziła adsorpcja polielektrolitów na powierzchniach miki i krzemu. Stężenia polielektrolitów wynosiły 100ppm. Warstwy były nakładane w kolejności (PAH/PSS) $_n$ PAH*; PEI(PSS/PAH) $_n$ PSS/PAH*; (PAH*/PSS) $_n$ oraz PEI(PSS/PAH*) $_n$; n oznacza ilość warstw podwójnych PAH/PSS.

Przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego zostały zbadane struktury nałożonych warstw polimerowych, ich heterogeniczność w zależności od ilości naniesionych warstw polielektrolitowych. Okazało się, że wraz ze wzrostem ilości nałożonych warstw polielektrolitowych ich struktury stają się coraz bardziej homogeniczne. W przypadku multiwarstw zaczynających się od PEI następuje szybsze osiągnięcie stopnia homogeniczności.

16. Wpływ kadmu i selenu na właściwości powierzchniowe modelowych warstw lipidowych preparowanych na bazie naturalnych błon komórkowych

(dr hab. Maria Zembala)

Projekt badawczy 1 T09A 122 30 [2006-2009]

W pierwszym roku realizacji projektu wykonano niezbędne prace przygotowawcze przewidziane we wniosku jako zadania badawcze nr 1, 2 i 3. Dotyczą one:

- preparatyki galaktolipidów z chloroplastów, które stanowią wybrany materiał do badań,
- ilościowego oznaczenia ich składu oraz
- określenia warunków wytwarzania monowarstw i ich przenoszenia na modelowy nośnik.

Galaktolipidy zostały wypreparowane z błon chloroplastów pochodzących z odmiany Kamila polskiej pszenicy ozimej. Rośliny wyhodowane w szklarni do momentu wytworzenia niedojrzałych kwiatostanów stanowiły wyjściowy materiał do uzyskania kalusa powstającego po wyłożeniu na standardową pożywkę zawierającą hormon 2,4-D. Z komórek kalusów zostały wyizolowane chloroplasty przez homogenizację w buforze CIB (chloroplast isolation buffer), wirowanie i oczyszczanie w Percolu. Z błon chloroplastów wyekstrahowano lipidy metodą Bligh i Dyer w mieszaninie chloroformu z metanolem (2:1). Otrzymaną mieszaninę lipidów rozdzielono na frakcje na kolumnie z kwasem krzemowym drogą przemylania odpowiednimi rozpuszczalnikami. Uzyskane frakcje MGDG i DGDG zostały dodatkowo oczyszczone metodą chromatografii cienkowarstwowej na płytkach pokrytych kwasem krzemowym.

Zawartość kwasów tłuszczowych w czystych frakcjach MGDG i DGDG określono metodą chromatografii gazowej (Hewlett-Packard) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz komputerową analizą pików. Proporcje pomiędzy MGDG i DGDG w wyjściowych chloroplastach wyznacza stosunek masy frakcji uzyskanych z chromatografii cienkowarstwowej.

Ponieważ technika wagi Langmuir'a nie była dotychczas używana w IKiFP PAN dlatego nowo zakupioną aparaturę przetestowano zarówno pod kątem jej specyficznych parametrów (ze względu na oszczędność materiału do badań zakupiono wagę w wersji mini-mikro), jak i optymalnego doboru składu rozpuszczalników, stężeń lipidów, jak i składu subfazy. Czystość rozpuszczalników określano drogą pomiaru ciśnienia powierzchniowego przy maksymalnym zmniejszeniu pola powierzchni. Testowanie aparatury wykonano na standardowych monowarstwach kwasu stearynowego nanoszonego z roztworów w chloroformie. Ze względu na fakt, że pole powierzchni monowarstwy jest stosunkowo nieduże i porównywalne z powierzchnią podkładki, przy nanoszeniu monowarstw na mikę trzeba zapewnić takie warunki, które zapewniają stałość ciśnienia powierzchniowego w trakcie nanoszenia. Uzyskanie wyników tych wszystkich wstępnych doświadczeń jest konieczne dla otrzymania wiarygodnych zależności dla materiału uzyskanego z naturalnego materiału biologicznego.

17. Teoretyczne badania heterogeniczności powierzchni katalizatorów na bazie tlenków wanadu

(prof. dr hab. Małgorzata Witko)

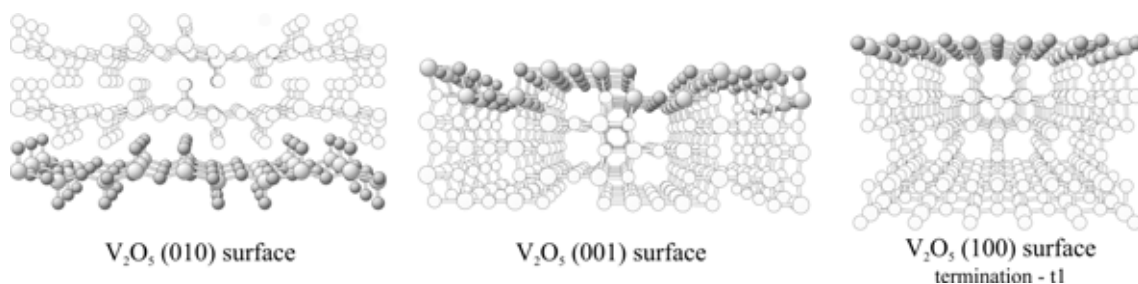
Projekt badawczy N204 024 31/0475 [2006-2008]

Katalityczne działanie tlenków wanadu rozważa się w oparciu o mechanizm Marsa i van Krevelena, gdzie cząsteczka reagenta jest utleniana tlenem z katalizatora, a zredukowany katalizator jest w kolejnym etapie reakcji reutleniany tlenem z fazy gazowej. Doświadczenie wskazuje na szczególną aktywność powierzchni (010)V₂O₅. Z kolei, z morfologii krystalitów V₂O₅ wynika, że płaszczyzna (010) jest również najbardziej stabilna. Obecność innych płaszczyzn jednak nie powinna być pominięta bowiem w procesach katalitycznych, mniej stabilne płaszczyzny mogą wykazywać zwiększoną aktywność oraz wpływać na selektywność procesów katalitycznych, co z kolei może z powodzeniem kompensować ich niewielki udział w całkowitej powierzchni jaką eksponuje katalizator.

Wyjątkową stabilność powierzchni (010)V₂O₅ potwierdza niska wartość jej energii powierzchniowej (0.047J/m²) w stosunku do powierzchni (001) i (100), dla których wynosi ona 0.48 i 0.55 J/m². Przy pomocy konstrukcji Wulffa określono procentowy udział poszczególnych powierzchni w morfologii polikrystalu V₂O₅ (Rys.1), jako 84.5% dla (010), 8.3% dla (001) oraz 7.2% w przypadku powierzchni (100). Łączny udział dwóch powierzchni (001) i (100) sumuje się do 15.5%, co przy ewentualnej zwiększonej aktywności katalitycznej ich centrów aktywnych może prowadzić do znaczącego udziału w procesach katalitycznych.

W celu określenia aktywności powierzchni (100), (001) obliczono teoretyczne energie tworzenia się na nich wakancji O, energie adsorpcji H na poszczególnych centrach tlenowych oraz zmiany geometrii i struktury elektronowej badanych układów pod wpływem relaksacji. Jako punkt odniesienia użyto powierzchni (010). Obliczenia przeprowadzono używając periodycznej metody DFT (w przybliżeniu funkcjonu korelacyjno-wymennego GGA) za pomocą pakietu VASP. W metodzie tej elektrony walencyjne opisywane są za pomocą fal płaskich, natomiast atomy rdzenia zastąpione są pseudopotencjałami typu PAW.

Najniższe wartości energii tworzenia wakancji tlenowych wykazuje powierzchnia (001), następnie powierzchnia (100), zaś powierzchnia (010) charakteryzuje się najwyższą ich wartością, a zatem tworzenie wakancji na mniej stabilnych powierzchniach (001) i (100)V₂O₅ jest łatwiejsze (o co najmniej 1.2 eV) w porównaniu z najbardziej eksponowaną powierzchnią (010). Wartości energii adsorpcji wodoru na różnych centrach tlenowych są do siebie zbliżone i mieszczą się w zakresie od -2.69 do -3.40 eV. Wartości energii desorpcji powierzchniowych grup OH są niższe o około 25% - 50% w porównaniu z energią desorpcji powierzchniowych atomów tlenu. Obserwuje się bardzo silną relaksację zredukowanej powierzchni (001), mniejszą w przypadku powierzchni (100), oraz niewielką dla (010). Określono również wpływ relaksacji na zmiany struktury elektronowej badanych układów określone przez całkowite i parcjale gęstości stanów (DOS, PDOS).



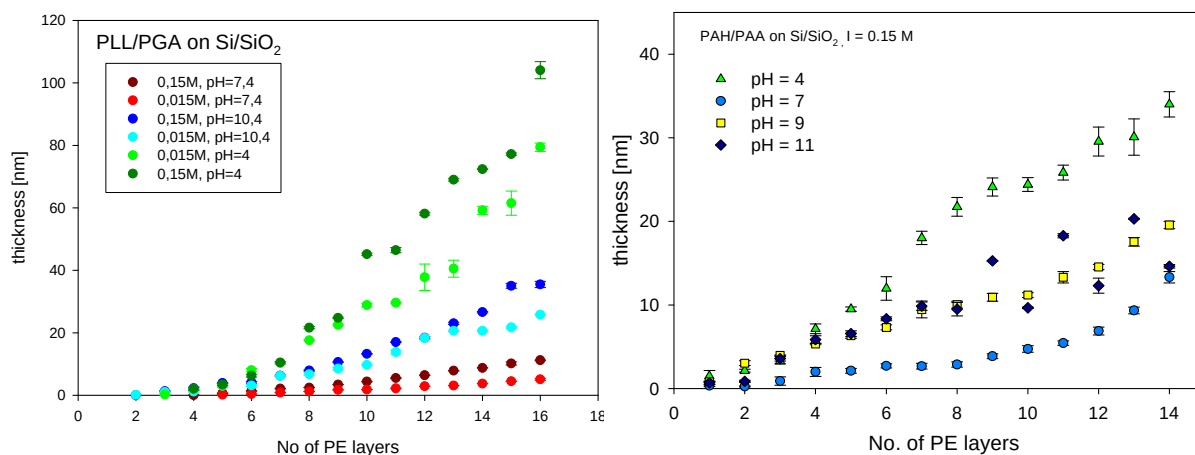
Rys.1. Nisko-indeksowe powierzchnie V₂O₅.

18. Struktura, właściwości powierzchniowe i przepuszczalność wielowarstwowych filmów polielektrolitów dla zastosowań w modyfikacji powierzchni i enkapsulacji substancji chemicznych

(doc. dr hab. Piotr Warszyński)

Projekt badawczy N204 166 31/3734 2006-2009]

Procesy enkapsulacji i kontrolowanego uwalniania substancji chemicznych stanowią podstawę wielu współczesnych technologii stosowanych w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, środków ochrony roślin a nawet poligraficznym. Jednym z kluczowych zagadnień technologii enkapsulacji i kontrolowanego uwalniania substancji chemicznych jest przepuszczalność warstwy (zwykle o grubości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów) stanowiącej powłokę kapsułki. Powłoki te najczęściej wytwarzane są metodami powierzchniowej polimeryzacji, koacerwacji czy polikondensacji. Jedną z najbardziej obiecujących technik wytwarzania powłok mikrokapsulek jest sekwencyjna adsorpcja polielektrolitów (PE) z roztworów wodnych, zwana też techniką layer-by-layer (LbL). Technika ta umożliwia tworzenie powłok z dowolnych polielektrolitów, wbudowywanie w powłoki protein, naładowanych nanocząstek lub cząstek koloidalnych. Celem projektu jest określenie wpływu rodzaju polielektrolitów oraz warunków ich osadzania na strukturę, stabilność i przepuszczalność wielowarstwowych filmów polielektrolitowych (multiwarstw) otrzymywanych metodą LbL. W pierwszym etapie badano zależność grubości i zwilżalności multiwarstw utworzonych ze słabych polielektrolitów (polikationów PAH, PLL i polianionów PAA, PGA), na powierzchni utlenionych waflí krzemowych, od siły jonowej i pH roztworów z których multiwarstwy były nakładane. Stwierdzono, że wzrost siły jonowej powoduje wzrost grubości multiwarstw na skutek zmian konformacji łańcuchów polielektrolitowych, spowodowanych ekranowaniem oddziaływań elektrostatycznych wzdłuż łańcucha oraz na skutek ekranowania oddziaływań elektrycznych między łańcuchami, co umożliwia bardziej efektywne upakowanie łańcuchów na powierzchni. Podobnie, wzrost grubości warstw obserwuje się dla warunków w którym jeden z polielektrolitów jest słabo zdysocjowany. Słabo naładowane łańcuchy mogą formować bardziej przestrzenne struktury (kłębki i pętle), co prowadzi do grubszych warstw. Silne naładowane łańcuchy zachowują liniową konformację w procesie adsorpcji co w połączeniu z silnym odpychaniem elektrostatycznym prowadzi do powstawania filmów o mniejszej grubości.



Rys. 1. Zależność grubości wielowarstwowych filmów polielektrolitowych (PLL/PGA) i (PAH/PAA) nanoszonych w różnych warunkach na powierzchniach utlenionych powierzchni krzemowych od ilości warstw.

19. Heteropolikwasy jako katalizatory w reakcji syntezy eteru etylo-tert-butyłowego (ETBE) w fazie gazowej

(dr inż. Anna Micek-Ilnicka)

Projekt badawczy N204 164 31/0795 [2006-2008]

Celem prac, podjętych w październiku 2006, jest zbadanie kinetyki i podanie prawdopodobnego mechanizmu reakcji elektrofilowej addycji etanolu do izobutenu prowadzącej do otrzymania eteru etylo-tert-butyłowego (ETBE). Testowana reakcja przebiega w fazie gazowej, w obecności kwasowego katalizatora. Jako przykładowy katalizator wybrano heteropolikwas typu Wellsa-Dawsona ($H_6P_2W_{18}O_{62}$).

Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie testów katalitycznych w bezwodnym układzie katalitycznym (tzn. dla preparatu o składzie $H_6P_2W_{18}O_{62}$ i braku obecności wody w fazie gazowej). W tym celu katalizator aktywowano *in situ* w temperaturze 210°C przez 2h, a następnie nad bezwodnym heteropolikwasem w strumieniu helu przepuszczano reagenty. Wyznaczono rzędy reakcji w stosunku do izobutenu i etanolu. Nietypową, ujemną wartość rzędu reakcji w stosunku do etanolu, wyjaśniono w oparciu o przyjęty mechanizm reakcji. Mechanizm ten zaproponowano w oparciu o badania sorpcyjne etanolu i izobutenu (przeprowadzone na wadze sorpcyjnej). Model matematyczny, czyli opis szybkości reakcji przy użyciu równania kinetycznego, przewiduje powstawanie w układzie klasterów etanolu, ich stopień „meryzacji” wyliczono porównując postać równania kinetycznego z danymi doświadczalnymi.

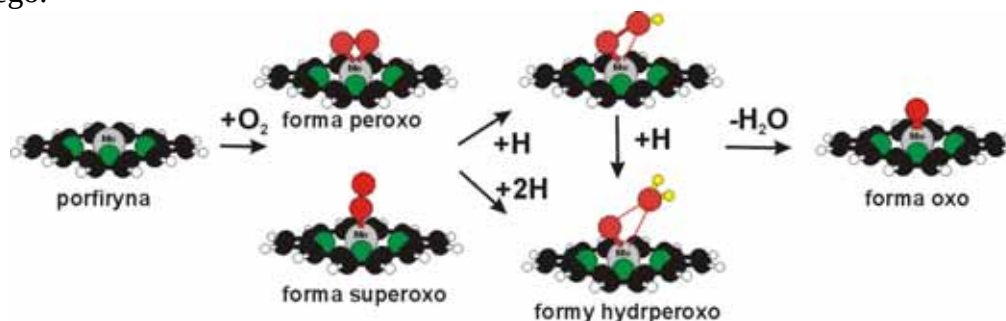
20. Teoretyczny opis aktywacji tlenu i reaktywności różnych centrów tlenowych w hetero- i homogenicznych molibdenowych układach katalitycznych

(dr Renata Tokarz-Sobieraj)

Projekt badawczy N204 034 31/0795 [2006-2008]

Grant ma na celu teoretyczne badania reaktywności centrów tlenowych w różnego typu (hetero i homogenicznych) katalizatorach molibdenowych. Jako pierwsze przebadane zostały porfiryny molibdenowe. Należą one do grupy związków kompleksowych, w których jon Mo jest skoordynowany przez pierścień porfirynewy (4 pierścienie pirolowe połączone mostkami metinowymi). W ostatnich latach, w związku z wymaganiami, jakie niesie za sobą ochrona środowiska, metaloporfiryny dołączyły do grupy obiecujących katalizatorów selektywnego utleniania węglowodorów. Metaloporfiryny posiadają zdolność wiązania tlenu molekularnego, jego aktywacji i przekazania do substratu.

Teoretyczne modelowanie procesu adsorpcji i aktywacji tlenu molekularnego (jako pierwszego etapu procesu selektywnego utleniania) na porfiryinach molibdenowych wykonano metodą ab-initio DFT, w przybliżeniu nielokalnym (GGA-RPBE). Schemat obliczeń przedstawia rysunek poniżej. Metaloporfirynę modelowano przy użyciu kompleksu MoP (P=ligand porfirynewy). Obliczenia wykonano dla różnych stopni utlenienia metalu centralnego.



Wyznaczona energia wiązania tlenu z porfiryną wskazuje, że zaadsorbowana cząsteczka może tworzyć dwie różne struktury: superokso (geometria prostokątna) i perokso (geometria równoległa). W każdym kompleksie, bez względu na stopień utlenienia jonu Mo, energetycznie uprzywilejowana jest geometria równoległa. Konsekwencją związania tlenu molekularnego jest jego aktywacja polegająca na równoczesnym wydłużeniu (z 1.2Å do ~1.4Å) i osłabieniu wiązania O-O (rzęd wiązania zmienia się z 1.8 na ~1.0).

Adsorpcja wodoru na aktywowanej formie tlenu prowadzi do utworzenia na każdym z kompleksów grupy hydroksylowej. Utworzenie grupy OH prowadzi do dalszego osłabienia wiązania O-O (w przypadku kompleksu z Mo²⁺ nawet do jego zerwania) i do osłabienia wiązania Mo-OH. Adsorpcja drugiego wodoru, na każdym z badanych układów, prowadzi do rozerwania wiązania O-O przy jednoczesnym utworzeniu cząsteczki wody. W przypadku kompleksów z molibdenem na wyższym stopniu utlenienia (+4...+6) cząsteczka H₂O jest połączona z metaloporfiryną słabym wiązaniem (długość ~2.1Å, rząd wiązania ~0.4), a drugie wiązanie Mo-O ma wciąż charakter wiązania pojedynczego. Tylko w przypadku kompleksu z Mo²⁺, cząsteczka wody ulega desorpcji (na odległość około 4Å), a wiązanie molibden-tlen nabiera charakteru wiązania podwójnego, z charakterystycznymi dla tego wiązania wielkościami (długość ~1.69Å, rząd wiązania ~1.9). Utworzona oxometaloporfiryna jest postulowana jako kompleks aktywny w reakcjach utleniania.

21. Nowa metoda wytwarzania nośników nano- oraz mikrokapsularnych o określonej funkcjonalności do selektywnego dostarczania reagentów

(prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk)

Projekt badawczy N205 022 31/1112 [2006-2009]

Nano warstwy powierzchniowe o kontrolowanej architekturze i funkcjonalności stały się przedmiotem intensywnych badań naukowych w ostatnich latach ze względu na szeroki obszar potencjalnych zastosowań praktycznych, głównie w medycynie, przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym, elektronicznym, odlewnictwie precyzyjnym, a także technologiach związanych z ochroną środowiska naturalnego. Multiwarstwy polielektrolitów tworzone na powierzchniach szkieletów o rozmiarach koloidalnych pozwalają na wytwarzanie nano- lub mikrokapsulek, mających potencjalnie szeroki obszar zastosowań przemysłowych oraz biomedycznych. Pomimo istotnego znaczenia poznawczego i praktycznego, mechanizmy i kinetyka procesów tworzenia nanomateriałów warstwowych, w szczególności mikrokapsulek, nie została dotychczas określona w dostatecznym stopniu. Tak więc, celem naukowym niniejszego projektu badawczego było poznanie mechanizmów i rozwinięcie ilościowego opisu zjawisk wielowarstwowej adsorpcji polielektrolitów, prowadzących do wytwarzania mikrokapsulek. Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie obliczeń teoretycznych struktury wybranych polielektrolitów, będących podstawowym elementem budulcowym ścianek kapsulek w roztworach wodnych. Obliczenia te prowadzono przy pomocy metody dynamiki molekularnej, używając pakietu HYPERCHEM, a do opisu pola sił procedury AMBER. Rozpuszczalnik wodny traktowany był w sposób uproszczony, jako faza ciągła, charakteryzująca się określoną wartością stałej dielektrycznej, natomiast ruch jonów rozpatrywany był w sposób jawny (przy pomocy dynamiki Langevina). Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na wyznaczenie wielu parametrów o podstawowym znaczeniu dla dynamiki polielektrolitów oraz ich adsorpcji na powierzchniach granicznych, takich jak grubość łańcucha, efektywna długość makrocząsteczki, jej kształt oraz efektywny stopień jonizacji. Ten ostatni parametr, posiadający istotne znaczenia dla energetyki adsorpcji polielektrolitów, nie był dotychczas wyznaczany w literaturze. Obliczenia prowadzono dla trzech rodzajów polielektrolitów: chlorowodoru poliallilaminy (PAH), o ciężarze cząsteczkowym 14 000 i charakterze kationowym, poli 4-styreno sulfonianu sodu (PSS) o takim samym ciężarze cząsteczkowym i charakterze anionowym, jak również kwasu poliakrylowego, o charakterze amfoterycznym i ciężarze cząsteczkowym 12 000. Uzyskano szereg interesujących wyników, m.in. określono teoretycznie zależność efektywnego stopnia jonizacji cząsteczki oraz jej kształtu od pH i siły jonowej. Wykazano, że parametry te umożliwiają regulację kształtu cząsteczki od bardzo wydłużonego (dla niskich sił jonowych) aż do kształtu kulistego, dla wysokich sił jonowych. W ten sposób, przez zmianę pH i siły jonowej, możliwe będzie wytwarzanie warstw adsorpcyjnych polielektrolitów o regulowanej precyzyjnie grubości i strukturze.

PROJEKTY BADAWCZE PROMOTORSKIE

1. Struktura i morfologia powierzchni a adsorpcja CO na Au/Fe₃O₄(001)

(prof. dr hab. Józef Korecki, mgr inż. Jakub Babrasz)

Projekt badawczy promotorski 4 T08A 004 25 [2003-2006]

Zakończono realizację grantu promotorskiego, związanego z pracą doktorską pod tym samym tytułem. Praca została obroniona w lipcu 2006. Celem pracy było wytworzenie oraz przebadanie układu modelowego katalizatora w postaci metalicznych nanocząstek na powierzchni tlenku. Wybierając za układ nanocząstki złota na powierzchni magnetytu (001) kierowano się zarówno zainteresowaniem, jakim cieszą się w ostatnim okresie katalizatory oparte na złocie, jak i szczególnymi właściwościami nośnika Fe₃O₄. Dla układu scharakteryzowanego na poziomie nano- i sub-nanometrowym wykonano badania reaktywności powierzchni pod kątem adsorpcji i utleniania CO przy użyciu techniki termoprogramowanej desorpcji (TPD) w warunkach ultra wysokiej próżni. Badania te wymagały skonstruowania oryginalnego układu TPD pozwalającego na pracę w zakresie temperatur 120-2300 K, w pełni kompatybilnego z pozostałymi zastosowanymi technikami.

Najważniejsze wyniki pracy to:

1. Opracowanie metodyki otrzymywania powierzchni magnetytu (001) o określonej i dającej się kontrolować terminacji. Zaproponowany został nowy model struktury powierzchni o terminacji bogatej w żelazo.
2. Przebadanie adsorpcji złota na powierzchniach magnetytu (001) o różnej terminacji. Stwierdzono, że występuje istotna różnica oddziaływania Au-podłoże dla terminacji magnetytu bogatej w tlen i bogatej w żelazo. Podczas gdy na tej pierwszej obserwuje się typową dla układów tlenek-metal nukleację nano-klasterów, to dla powierzchni bogatej w Fe stwierdzono, że w początkowych fazach wzrostu w sposób stabilny adsorbują się pojedyncze atomy złota. Przy pomocy wysokorozdzielczych badań STM zidentyfikowano miejsca adsorpcyjne złota, wysoko skoordynowane do powierzchniowych atomów Fe.
3. Przebadanie wpływu pokrycia i obróbki termicznej na morfologię warstw i klasterów Au na Fe₃O₄(001) o terminacji bogatej w Fe w zakresie od pokryć sub-monowarstwowych do wielowarstwowych. Podobnie jak dla początkowych stadiów adsorpcji, zaobserwowano silne oddziaływanie podłoże-adsorbat objawiające się istotnym wpływem efektów elektronowych na parametry obrazów STM pierwszej warstwy złota. Wyznaczono statystyki klasterów Au dla różnych pokryć i temperatur wygrzewania, uzyskując w ten sposób możliwość sterowania rozmiarem nanocząstek.
4. Przebadanie wstępnie cykle adsorpcyjno-desorpcyjne CO w układzie Au/ Fe₃O₄(001), w funkcji terminacji nośnika i morfologii adsorbentu. Zaobserwowano istotny wpływ terminacji nośnika na krzywe desorpcji. Dla terminacji bogatej w Fe po adsorpcji CO zaobserwowano też znaczący sygnał desorpcji CO₂, co może sugerować utlenianie CO z tlenu sieciowego. Adsorbat Au nie zmienia w istotny sposób typu krzywych desorpcji, ale w sposób znaczący zwiększa intensywność desorpcji. Dla lepszego zrozumienia procesów adsorpcji/desorpcji narzuca się konieczność stosowania w tego typu badaniach gazów wzbogaconych izotopowo, co pozwoli wyeliminować wpływ adsorpcji gazów resztkowych. Ciekawym problemem, zasługującym na podjęcie dalszych badań wydaje się też określenie wpływu adsorpcji gazów na morfologię adsorbentu Au.

2. Utleniające odwodornienie izobutanu na domieszkowanych układach tlenków chromu i wanadu na nośnikach tlenkowych

(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, mgr inż. Katarzyna Samson)

Projekt badawczy promotorski 4 T09B 115 25 [2003-2006]

W roku 2006 zakończono realizację grantu promotorskiego o powyższym tytule. Najważniejsze otrzymane wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

Właściwości katalityczne układów CrO_x i VO_x na nośnikach tlenkowych w reakcji UOW izobutanu zależą zarówno od rodzaju fazy aktywnej, jak i rodzaju nośnika. Katalizatory zawierające aktywną fazę chromową CrO_x są na ogół bardziej aktywne i znacznie bardziej selektywne do izobutenu w reakcji UOW izobutanu niż analogiczne układy zawierające aktywną fazę wanadową; wyższa aktywność układów chromowych w reakcji UOW izobutanu może wynikać z obecności na powierzchni tych katalizatorów pary redoksowej $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ o dużej łatwości zmiany stopnia utlenienia, a także ich większej redukowalności; wyższa selektywność do izobutenu katalizatorów chromowych niż wanadowych wynika ze zdecydowanie bardziej zasadowego charakteru ich powierzchni. Dla katalizatorów z układu $\text{VO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ zaobserwowano zależność pomiędzy wartością selektywności do izobutenu a charakterem kwasowo-zasadowym powierzchni.

Reakcja UOW izobutanu na katalizatorach CrO_x i $\text{VO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ przebiega dla większości układów wg mechanizmu równoległo – następczego. Dla układów $\text{CrO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ następcze spalanie izobutenu prowadzi do powstawania CO_2 ; ilości CO są niewielkie i powstają na drodze równoległej reakcji. Dla katalizatorów $\text{VO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ stosunek CO_2/CO , powstających zarówno na drodze następczej, jak i równoległej zależy od rodzaju nośnika; w przeciwieństwie do reakcji UOW innych niższych alkanów w reakcji UOW izobutanu ilości powstającego CO_2 są tutaj znaczne.

Zarówno faza chromowa, jak i wanadowa nie tworzą dobrze zdyspergowanych klasterów Cr(V)O_x na powierzchni nośników SiO_2 i MgO (dla SiO_2 obie fazy tlenkowe nie zwilżają powierzchni nośnika, dla MgO powstają związki mieszane typu Cr(V)-Mg-O).

Najlepszymi katalizatorami w reakcji UOW izobutanu do izobutenu spośród omawianych powyżej układów są: CrAl ($S_{\text{IC4H8}} = 60\%$, w 280°C , przy $K_{\text{IC4H10}} = 7\%$) i VMg ($S_{\text{IC4H8}} = 47\%$, w 400°C , przy $K_{\text{IC4H10}} = 6\%$).

Wprowadzenie K do układów VO_x i $\text{CrO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ wpłynęło w sposób złożony na zmiany właściwości fizykochemicznych i katalitycznych w reakcji UOW izobutanu. Dla katalizatorów $\text{CrO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ dodatek potasu spowodował: generalnie obniżenie aktywności katalitycznej w reakcji UOW izobutanu, wyraźny wzrost selektywności do izobutenu dla próbek CrTi , obniżenia selektywności do izobutenu dla preparatów CrSi i CrAl i spadek stężenia (nielicznych) centrów kwasowych. Obniżenie selektywności do izobutenu w obecności potasu przypisano zwiększeniu pokrycia tlenem katalizatorów dotowanych (na podstawie pomiarów chemisorpcji tlenu) i obniżeniu pracy wyjścia elektronu. Dla katalizatorów $\text{VO}_x/\text{nośnik tlenkowy}$ dodatek potasu: wyraźnie pogorszył aktywność

w reakcji UOW izobutanu, spowodował zwiększenie selektywności do izobutenu (za wyjątkiem VMgK) oraz znaczne obniżenie kwasowości powierzchni i wzrost zasadowości.

Wzrost selektywności do izobutenu można przypisać modyfikacji właściwości kwasowo-zasadowych pod wpływem potasu; najlepszymi katalizatorami dotowanymi potasem reakcji UOW izobutanu są $\text{CrTi}_{\text{an22}}\text{K}$ ($S_{\text{IC4H8}} \sim 60\%$ w 300°C , przy $K_{\text{IC4H10}} \sim 6\%$) i $\text{CrTi}_{\text{rutyl}}\text{K}$ ($S_{\text{IC4H8}} = 58\%$ w 300°C , $K_{\text{IC4H10}} \sim 6\%$).

3. Nieodwracalna adsorpcja cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych

(prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk, mgr inż. Katarzyna Jaszcólt)

Projekt badawczy promotorski 3 T09 A 034 26 [2004-2006]

Wyniki teoretyczne były otrzymane z uogólnionego modelu RSA. Z symulacji Monte-Carlo przeprowadzonych zgodnie z uogólnionym modelem RSA wyznaczono początkowy strumień, kinetykę adsorpcji, struktury monowarstw cząstek, maksymalne pokrycie cząstek koloidalnych na sferycznych centrach dla różnych stosunków rozmiarów cząstek do centrów λ . Wykazano, że przez właściwy wybór λ można osiągnąć pożądany stopień koordynacji, tzn. że na jednym centrum mogą zaadsorbować się jedna, dwie, trzy lub więcej cząstek. Struktura produkowanych w ten sposób heterogenicznych klasterów została opisana za pomocą funkcji korelacyjnych.

Przewidziano teoretycznie, że stopień uporządkowania klasterów powierzchniowych maleł wraz ze wzrostem stężenia centrów. Teoretyczne przewidywania potwierdzono doświadczalnie za pomocą eksperymentów osadzania ujemnie naładowanych cząstek lateksów polistyrenowych (o średnicy $0.9\ \mu\text{m}$) na płytkach miki, której powierzchnia była wcześniej modyfikowana dodatnio naładowanymi cząstkami lateksowymi o średnicy $0.45\ \mu\text{m}$ i $1\ \mu\text{m}$ (centra λ). Osadzanie cząstek lateksowych ujemnych i dodatnich (centrów) odbywało się w warunkach transportu dyfuzyjnego. Stopień pokrycia powierzchni centrami, jak i cząstkami wyznaczono metodą bezpośredniego zliczania cząstek oglądanych pod mikroskopem optycznym wyposażonym w kamerę.

Stwierdzono ilościową zgodność wyników doświadczalnych z symulacjami teoretycznymi. Struktura klasterów powierzchniowych tworzona w ten sposób wykazuje duży stopień uporządkowania na małych odległościach. Wykazano również, że w procesach osadzania można tworzyć klastery o żądanej liczbie cząstek koloidalnych, np. 2 lub 4, dla których wyznaczono funkcje korelacyjne.

Wykazano, że początkowy strumień wzrasta gwałtownie ze wzrostem θ_s i λ (θ_s jest stopniem pokrycia centrami). Początkowy strumień cząstek, już dla θ_s przekraczającego kilka procent, osiągnął graniczną wartość, taką jak dla powierzchni homogenicznych.

Pokazano, że struktura monowarstw i maksymalne pokrycia wywierają silny wpływ na stopień koordynacji centrum. Stopień koordynacji centrum może być regulowany przez zmianę siły jonowej roztworu lateksu.

4. Adsorpcja mieszanin jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na granicach faz ciecz/gaz

(doc. dr hab. Piotr Warszyński, mgr Ewelina Jarek)

Projekt badawczy promotorski 3 T09A 061 26 [2004-2006]

Zaproponowano teoretyczny model adsorpcji mieszanin jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Model zakłada możliwość penetracji przeciwjonów do warstwy Sterna, w obrębie której tworzy się quasi-dwuwymiarowy elektrolit, w którym warunek elektroobojętności nie jest spełniony. Numeryczne rozwiązanie równań adsorpcji wyprowadzonych w oparciu o warunek równości potencjału chemicznego na powierzchni i w objętości pozwala wyznaczyć nadmiarowe stężenia powierzchniowe dla wszystkich składników mieszaniny, tj. jonów surfaktantu, przeciwjonów oraz cząsteczek surfaktantu niejonowego; pozwala także odseparować efekty związane z obecnością ładunku. Parametry modelu wyznacza się w wyniku procedury dopasowywania teoretycznych izoterm napięcia powierzchniowego do danych eksperymentalnych jedynie dla czystych związków. Niektóre z tych parametrów można korelować z fizykochemicznymi właściwościami układu, takimi jak efektywny przekrój cząsteczki surfaktantu, czy polaryzowalność przeciwjonów. Przy użyciu tego samego zestawu parametrów prawidłowo przewiduje się aktywność powierzchniową mieszanin jonowych i niejonowych, ZPC o tej samej długości łańcucha węglowodorowego dla szerokiego zakresu ułamków molowych poszczególnych składników mieszaniny, w tym również dla różnych stężeń elektrolitów nieorganicznych, dodawanych w celu kontroli siły jonowej i pH całego roztworu. Zaproponowany model bardzo dobrze odtwarza efekty związane z bardzo dużą różnicą w aktywności powierzchniowej pomiędzy jonowymi i niejonowymi surfaktantami. Model został zweryfikowany eksperymentalnie przez zastosowanie go do opisu mieszaniny n-alkilosulfonianów sodu z n-alkoholem. Układ ten stanowi model śladowych zanieczyszczeń roztworów surfaktantów jonowych (n-alkilosulfonianów) niejonowymi związkami o znacznie większej aktywności powierzchniowej (alkohole). Eksperymentalnej weryfikacji dokonano dla pochodnych sulfonianów sodu zawierających w łańcuchach węglowodorowych 8 i 10 atomów węgla ze śladowymi (0.2% i 1%) domieszkami odpowiednich alkoholi: oktanolu i dekanolu. Dla pochodnej 12 węglowej modelu użyto do oszacowania przebiegu izoterm w zależności od zawartości dodekanolu. Model weryfikowano również w oparciu o dane literaturowe dla układów: dodecyloksyiarczan sodu + dodekanol, oraz decyloksyiarczan sodu + dekanol.

W 2006 roku w ramach grantu została napisana i obroniona z wyróżnieniem praca doktorska p.t. "Adsorpcja jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na granicach faz ciecz/gaz". Praca przedstawia teoretyczny model adsorpcji mieszanin jonowych i niejonowych surfaktantów na granicy faz woda/powietrze, zastosowany również do opisu aktywności powierzchniowej mieszanin pochodnych cukrowych - typowych, niejonowych związków z jonowymi związkami powierzchniowo czynnymi oraz do opisu aktywności powierzchniowej kwasów alkanowych w zmiennym pH roztworu. Dla wszystkich badanych układów uzyskano zadawalającą zgodność danych eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi. Świadczy to o poprawności modelu, który może być wykorzystany do przewidywania izoterm napięcia powierzchniowego mieszanin związków powierzchniowo czynnych na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych tylko dla czystych związków, a także pozwala wnioskować, iż dodatkowe informacje uzyskane przy pomocy modelu, takie jak nadmiarowe stężenia powierzchniowe i potencjały mogą mieć wartość poznawczą, pomimo iż uzyskanie ich na drodze pomiarów stwarza problemy w ramach dostępnych technik eksperymentalnych, a ich weryfikacja jest kwestią przyszłości.

5. Właściwości powierzchniowe i elektryczne multiwarstw polielektrolitów osadzanych na makroskopowych powierzchniach

(doc. dr hab. Piotr Warszyński, mgr Marta Kolasińska)

Projekt badawczy promotorski 3 T09A 085 26 [2004-2006]

Filmy polielektrolitowe, jako materiały wielofunkcyjne, mają szeroki potencjał aplikacyjny. Z naukowego punktu widzenia są interesującymi i wciąż niezbadanymi do końca strukturami. Kompletnego wyjaśnienia wymaga mechanizm tworzenia multiwarstw, ich właściwości powierzchniowe oraz stabilność, ponieważ te parametry determinują potencjalne zastosowanie multiwarstw.

Badano zależność grubości i zwilżalności multiwarstw od siły jonowej roztworów polielektrolitów oraz od ładunku powierzchniowego podkładki, a w przypadku słabych polielektrolitów również od stopnia dysocjacji polijonów. Zależność od stopnia jonizacji określano dla różnych kombinacji słaby (mocny)/mocny (słaby) polikation/polianion. Stwierdzono, że wzrost siły jonowej powoduje wzrost grubości multiwarstw na skutek zmian konformacji łańcuchów polielektrolitowych, spowodowanych ekranowaniem oddziaływań elektrostatycznych wzdłuż łańcucha oraz na skutek ekranowania oddziaływań elektrycznych między łańcuchami, co umożliwia bardziej efektywne upakowanie łańcuchów na powierzchni. Obserwowano również zmiany kątów zwilżania (wzrost hydrofobowości) ze wzrostem siły jonowej, co potwierdza hipotezę o zmianach strukturalnych w obrębie multiwarstw nakładanych z roztworów o różnych siłach jonowych.

Wpływ stopnia dysocjacji określano dla par polijonów, gdzie przynajmniej jeden był słabym elektrolitem. Ogólny wniosek z tej części badań to, że słabo naładowane łańcuchy mogą łatwiej formować kłębki i pętle, ponieważ odpychania pomiędzy ładunkami nie jest wystarczające, żeby zachowały one sztywną konformację.

Skupiono się również na wpływie pierwszej warstwy, PEI na strukturę, stabilność oraz zwilżalność wybranych multiwarstw. Ponadto zbadano wpływ ładunku ostatniej warstwy na właściwości danych filmów. Stwierdzono, iż PEI powoduje wzrost uporządkowania struktury filmu, a, dodatkowo, multiwarstwy formowane na pierwszej warstwie PEI są grubsze niż, mające tę samą liczbę warstw, filmy PAH/PSS. Zauważono również wpływ PEI na szorstkość filmu. Multiwarstwy osadzone na PEI są mniej szorstkie niż analogiczne filmy PAH/PSS. Szorstkość ponadto zależy od ostatniej warstwy. Zauważono, że filmy zakończone polikationem są bardziej szorstkie niż te, które jako ostatnią warstwę mają polianion. Może być to związane ze specyficznymi cechami badanych wybranych polielektrolitów. Dla wszystkich kombinacji par polielektrolitowych obserwowano oscylacje w wartościach kątów zwilżania, w zależności od ładunku powierzchniowego multiwarstwy. Filmy zakończone polikationem (dodatnio naładowane) były bardziej hydrofobowe niż multiwarstwy zakończone polianionem (naładowane ujemnie).

Określono również stabilność PEM na zmianę środowiska, kondycjonując je w warunkach różnego pH. Stwierdzono niewielki wpływ środowiska na badane właściwości uprzednio otrzymanego filmu.

Mając na uwadze potencjalne zastosowanie multiwarstw polielektrolitowych jako membran o kontrolowanej przepuszczalności, skupiono się również na przepuszczalności filmów dla małych molekuł. W tym celu, za pomocą metod elektrochemicznych badano dyfuzję wybranych związków elektroaktywnych do powierzchni elektrod modyfikowanych filmami polielektrolitowymi. Badane filmy były przepuszczalne dla wybranych cząsteczek elektroaktywnych. Co więcej, zaobserwowano efekt kumulacji badanych związków w obrębie multiwarstwy.

W roku 2006 grant został zakończony obroną pracy doktorskiej.

6. Wpływ substancji powierzchniowo aktywnej na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe

(prof. dr hab. Kazmierz Małyś, mgr Marta Krasowska)

Projekt badawczy promotorski 3 T09A 092 27 [2004-2006]

Celem projektu było wyjaśnienie roli substancji powierzchniowo aktywnych i mechanizmu ich działania w powstawaniu kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe przy zderzeniu bańki z powierzchniami ciała stałego. Bańka przybywająca na powierzchnię roztworu tworzy symetryczny (gaz/ciecz/gaz) film pianowy, podczas gdy na powierzchni ciecz/ciało stałe tworzy się niesymetryczny (gaz/ciecz/ciało stałe) film zwilżający. Właściwości takiego filmu (stabilność) zależą głównie od właściwości powierzchni ciała stałego i obecności substancji powierzchniowo aktywnych oraz ich rodzaju i stężenia, a także siły jonowej i pH roztworu. Jest dobrze znanym fakt, że aby nastąpiło utworzenie kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe, powierzchnia ciała stałego powinna wykazywać właściwości hydrofobowe, ponieważ film zwilżający powierzchnie hydrofobową jest niestabilny i łatwo ulega przerwaniu.

W okresie sprawozdawczym zakupiono zaplanowaną aparaturę i zmodernizowano zestaw aparaturowy i układ cyfrowej obróbki oraz analizy obrazów. Wykonano pomiary prędkości lokalnych i pulsacji kształtu baniek w trakcie kolizji z powierzchniami ciał stałych w roztworach n-pentanolu, n-heksanolu i n-oktanolu. Zbadano wpływ stężenia badanych substancji powierzchniowo aktywnych oraz stopnia ich pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni bańki na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe. W wodzie destylowanej bańka zderzająca się z hydrofilową powierzchnią ciała stałego odbija się kilkakrotnie i można zaobserwować 4-5 wyraźnych cykli „zderzenie-odbicie”. Równocześnie kształt odbijającej się bańki zmienia się gwałtownie w czasach krótszych od 0.85 ms. Z każdym cyklem „zderzenie-odbicie” prędkość bańki ulega zmniejszeniu wskutek dyssypacji energii. Jednakże w przypadku powierzchni hydrofilowej (płytką szklaną) nawet po zatrzymaniu bańki nie zostaje utworzony kontakt trójfazowy, ponieważ film ciekły (zwilżający) jest stabilny i nie ulega przerwaniu. Na powierzchni hydrofobowej film ciekły (zwilżający) jest niestabilny i powszechnie przyjmuje się, że każda kolizja bańki powinna prowadzić do utworzenia kontaktu trójfazowego i przyczepienia bańki. Zaobserwowano jednakże, że nawet przy tak hydrofobowym cieple stałym jak Teflon, przyczepienie bańki nie następuje podczas pierwszej kolizji jeżeli powierzchnia jest gładka i wystąpić może (podobne jak w przypadku powierzchni hydrofilowej) kilka cykli „zderzenie-odbicie”. Jednakże po zatrzymaniu bańki zawsze następowało utworzenie kontaktu trójfazowego i przyczepienie bańki do powierzchni Teflonu, a czas powstania kontaktu trójfazowego (najdłuższy) wynosił 84ms. W roztworach badanych substancji powierzchniowo aktywnych (SPA) obserwowano przyspieszenie szybkości tworzenia kontaktu trójfazowego. W roztworach SPA prędkości baniek ulegają znacznemu zmniejszeniu wskutek zahamowania ruchliwości ich powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz poprzez zaadsorbowane cząsteczki SPA (gradienty napięcia powierzchniowego). Kiedy bańka dochodzi do granicy faz ciecz/ciało stałe z mniejszą prędkością wtedy czas kontaktu pomiędzy bańką a ciałem stałym ulega wydłużeniu. Im dłuższy czas kontaktu tym większe prawdopodobieństwo utworzenia kontaktu trójfazowego. Według naszych badań już pokrycia adsorpcyjne na bańce równe 0.4% obniżały prędkość lokalną bańki, a pokrycia adsorpcyjne rzędu kilku procent zmniejszały prędkość o ponad 50%. Obecność SPA może także modyfikować właściwości filmu ciekłego oddzielającego zderzającą się bańkę od powierzchni ciała stałego.

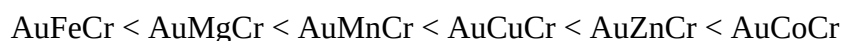
7. Nanocząstki Au na nośnikach tlenkowych jako katalizatory reakcji utleniania CO i węglowodorów

(prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz, mgr Małgorzata Ruszel)

Projekt badawczy promotorski 3 T09B 066 27 [2004-2006]

W roku 2006 zakończono obroną rozprawy doktorskiej realizację grantu promotorskiego o powyższym tytule. W ramach grantu wykonano badania, w których jako nośniki cząstek Au zastosowano serię spineli chromowych z różnymi kationami $M^{II}Cr_2O_4$ ($M^{II} = Co, Zn, Cu, Mg, Mn, Fe$). Układy te wykazują tę samą strukturę krystalograficzną, ale różną redukowalność, a zatem były dobrymi modelami do badań n/t wpływu redukowalności nośnika na aktywność katalizatorów Au/nośnik tlenkowy. Przeprowadzone badania doprowadziły do następujących wniosków:

Aktywność katalizatorów $Au/M^{II}Cr_2O_4$ zależy od rodzaju kationu w nośniku spinelowym, który determinuje właściwości redoksove układu. W reakcji utleniania CO katalizatory są aktywne już w 35°C, szereg rosnącej aktywności katalizatorów jest zgodny z szeregiem ich wzrastającej redukowalności:



W reakcji preferencyjnego utleniania CO katalizatory łatwo redukowalne (AuCoCr, AuZnCr, AuCuCr i AuMnCr) wykazują wysokie aktywności (> 90% konwersji CO) przy jednocześnie wysokiej selektywności do CO_2 (> 90% w 60°C). Katalizatory trudniej redukowalne (AuMgCr i AuFeCr) są mało aktywne, w niskich temperaturach reakcji, wykazują jednak wysokie selektywności do CO_2 , które maleją ze wzrostem temperatury. W utlenianiu węglowodorów: propanu, etanu i propenu, katalizatory są aktywne w wyższych temperaturach (> 200°C), głównymi produktami reakcji są produkty całkowitego spalania, CO_x . Na żadnym z układów nie obserwowano powstawania tlenku propenu, natomiast w reakcjach utleniania propanu i etanu obserwowano powstawanie w niewielkich ilościach produktów utleniającego odwodornienia. Nie obserwowano wyraźnych korelacji między właściwościami katalitycznymi a redukowalnością nośnika, bądź rozmiarem cząstek Au.

Wstępne traktowanie katalizatorów w H_2 lub obecność H_2 w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do wzrostu aktywności układów w reakcji utleniania CO – może być to efektem powstawania wakancji tlenowych w nośniku, które są centrami dla aktywacji tlenu i/lub redukcją powierzchniowych tlenkowych form AuO_x .

W przeciwieństwie do niskotemperaturowego utleniania CO, w utlenianiu propenu obecność H_2 w mieszaninie reakcyjnej wpływa na obniżenie aktywności, co może wynikać z blokowania centrów katalizatora przez powstającą w tych temperaturach reakcji (>200°C) wodę.

Osadzenie nanocząstek Au na nośnikach spinelowych prowadzi do obniżenia temperatury redukcji układów, co sugeruje, że nanocząstki Au mogą ułatwiać dysocjację H_2 .

Właściwości redoksove nośnika wpływają na rozmiar cząstek Au. Dla nośników łatwiej redukowalnych otrzymuje się mniejsze cząstki: może być to spowodowane obecnością większej liczby wakancji tlenowych nośnika, postulowanych w literaturze jako centra adsorpcji Au. Rozmiar cząstek Au wydaje się mieć jednakże mniejszy wpływ na aktywność katalizatorów w badanych reakcjach w porównaniu z efektem redukowalności nośnika.

8. Biokatalityczne utlenianie etylobenzenu i jego pochodnych

(prof. dr hab. Małgorzata Witko, mgr Maciej Szaleniec)

Projekt badawczy promotorski T09A 062 28 [2005-2007]

W ramach realizacji zadania „Charakteryzacja biochemiczna i fizykochemiczna enzymu” wykonano następujące badania:

- Przeprowadzono testy aktywności EBDH z cytochromowym (Cyt C z serca wołu) akceptorem elektronów oraz z nie oczyszczoną frakcją cytochromową z oczyszczania potwierdzając, że cytochromy mogą być naturalnymi reutleniaczami enzymu.
- Przeprowadzono badania kinetyczne stopped flow dla układu enzym – etylobenzen lub dithionian sodu –wyjaśniając istniejące zależności szybkości reakcji od stężenia substratu i tym samym potwierdzając że etapem limitującym szybkość reakcji jest proces utlenienia węglowodoru na centrum molibdenowym. Zaobserwowano następczość procesów przesłania 2 elektronów pomiędzy jedno-elektronowymi centrami redoksowymi.
- Przepadano wpływ jonów cyjankowych na aktywność enzymu wykazując, że enzym ulega inaktywacji na skutek interakcji CN⁻ z kofaktorem hemowym.

W ramach zadania „Charakteryzacja spektrum substratowego enzymu” wykonano badania inhibicyjne wyznaczając następujące stałe inhibicji i typy inhibicji dla inhibitorów:

i) *inhibitory kompetycyjne*: toluen ($K_i = 3.4 \pm 1.1 \mu\text{M}$, $K_m = 0.93 \mu\text{M} \pm 0.3 \mu\text{M}$), (S)-1-fenyletanol ($K_i = 26.7 \pm 11.8 \mu\text{M}$, $K_m = 0.66 \pm 0.3 \mu\text{M}$), 1-(2-naftyl)etanol ($K_i = 3.2 \mu\text{M} \pm 0.4 \mu\text{M}$, $K_m = 0.63 \mu\text{M} \pm 0.07 \mu\text{M}$), i 1,2-dietylobenzen ($K_i = 0.4 \pm 0.1 \mu\text{M}$, $K_m = 0.93 \mu\text{M} \pm 0.27 \mu\text{M}$), ii) *inhibitory mieszane* (inhibicja kompetycyjna i niekompetycyjna) została wykryta dla 4-etylopirydy ($K_{ic} = 13.6 \pm 3.3 \mu\text{M}$, $K_{iu} = 4095 \pm 931 \mu\text{M}$, $K_m = 1.02 \mu\text{M} \pm 0.25 \mu\text{M}$), 2-etylobenzentiolu ($K_{ic} = 0.04 \pm 0.01 \mu\text{M}$, $K_{iu} = 18.6 \pm 6.6 \mu\text{M}$, $K_m = 0.74 \pm 0.1 \mu\text{M}$) i anisolu ($K_{ic} = 0.9 \pm 0.1 \mu\text{M}$, $K_{iu} = 240 \pm 33 \mu\text{M}$, $K_m = 0.75 \pm 0.46$).

Poszerzono także grupę substratów EBDH o następujące substancje: (względna aktywność przy 100% dla etylobenzenu): 4-etylobifenyl 30%, 4-propylofenol 175%, 4-etyloanisol 22 %.

W ramach analizy chromatograficznej opracowano i przeprowadzono analizy metodami GC-MS i LC-MS odpowiednio dla 8 i 10 mieszanin reakcyjnych. Wyniki potwierdziły tezę, że produktem reakcji utleniania węglowodorów przez enzym są drugorzędowe alkohole.

Ponadto skonstruowano reaktor elektrochemiczny, który pozwala w sposób ciągły odtwarzać reutleniacz enzymu (tetrafluoroboran ferrocenu (III)). W przypadku utleniania etylobenzenu uzyskano wysokie konwersje (rzędu 95%) potwierdzone metodami elektrochemicznymi i chromatograficznymi.

W ramach zadania „Modelowanie komputerowe” osiągnięto następujące rezultaty:

- Zbudowano ilościowy model wiążący deskryptory cząstkowe i kwantowo-mechaniczne z szybkością reakcji dla substratów (QSAR)
- Zbudowano ilościowy model na bazie analizy porównawczej pól cząsteczkowych opisujący trójwymiarowy rozkład wokół substratów czynników sterycznych i elektronowych wpływających na szybkość reakcji (3D-QSAR)
- Opracowano nieliniowe modele neuronowe do regresyjnej i klasyfikacyjnej predykcji aktywności biologicznej zarówno dla substratów jak i inhibitorów enzymu
- Przeprowadzono modelowanie kwantowo-mechaniczne centrum aktywnego enzymu w różnych stopniach utlenienia
- Przeprowadzono obliczenia energetyki aktywacji substratów do karbokationów. Zmiany energii aktywacji oraz entalpii swobodnej aktywacji skorelowano z szybkością reakcji.

9. Mechanizm działania katalizatora rodowego do rozkładu tlenku diazotu w gazach emitowanych do środowiska

(prof. dr hab. Jerzy Haber, mgr inż. Małgorzata Nattich)

Projekt badawczy promotorski 3 T09D 010 28 [2005-2007]

Tlenek diazotu (N_2O), zaliczony w poczet gazów cieplarnianych wpływa negatywnie na stężenie ozonu w stratosferze. Opisane dotychczas w literaturze badania katalitycznego rozkładu tlenku diazotu, miały głównie charakter poznawczy, a nacisk kładziono na kinetyczny opis reakcji. Dopiero Li i Armor opisali wpływ katalizatorów Rh (albo Ru)/zeolit (ZSM-5) na katalityczny rozkład tlenku diazotu do N_2 i O_2 . Od tego czasu powstały prace opisujące katalityczny rozkład N_2O wobec katalizatorów metalicznych na bazie Rh, Ru, Fe, Co i Ni.

Aktywność katalizatorów zawierających metale szlachetne w dużym stopniu zależy od promotorów, np. metali alkalicznych. Dlatego też podjęto badania mające na celu określenie wpływu zawartości jonów pierwiastków grupy pierwszej na aktywność katalizatora rodowego oraz opisanie mechanizmu jego działania.

Katalizatory te otrzymywano poprzez naniesienie odpowiedniego pierwiastka alkalicznego na $\gamma-Al_2O_3$, wyprażenie w $550^\circ C$ przez 5 godz., impregnację roztworem azotanu rodów i aktywowanie w atmosferze redukującej.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

- Niewielki dodatek jonów któregośkolwiek z badanych pierwiastków alkalicznych powoduje gwałtowny wzrost aktywności katalitycznej, przy czym największy wzrost aktywności zaobserwowano przy katalizatorach rodowych zawierających cez.
- Konwersję całkowitą dla omawianych katalizatorów osiągnięto w zakresie temperatur od $350^\circ C$ do $550^\circ C$.
- Zmiana prekursora rodowego z azotanu na chlorek rodów powoduje spadek aktywności.
- Stwierdzono, że jony metali alkalicznych obecne na powierzchni tlenku glinu powodują wzrost dyspersji rodów. Zaobserwowano liniową zależność aktywności katalitycznej od dyspersji rodów.
- Dla katalizatorów modyfikowanych jonami potasu i cesu zaobserwowano, że zmiana aktywności zależy od rozproszenia jonów rodów na powierzchni modyfikowanego nośnika, natomiast dla katalizatorów modyfikowanych jonami litu lub sodu po przekroczeniu maksimum aktywności występują inne czynniki wpływające na zmianę aktywności.
- Wprowadzenie pierwiastków alkalicznych nie wpływa na zmianę powierzchni właściwej.
- Obecność pierwiastków alkalicznych wpływa na zmianę ilości i intensywności kwasowych centrów Lewisa.
- Obecność tlenu w mieszaninie gazowej nie wpływa na szybkość rozkładu tlenku diazotu na katalizatorach rodowych modyfikowanych jonami alkalicznymi, natomiast dodatek NO powoduje spowolnienie szybkości rozkładu podtlenku azotu na katalizatorach rodowych.

10. Porównanie właściwości katalitycznych porfiryn i ich μ -oxo kompleksów w procesach utleniania węglowodorów

(prof. dr hab. Jerzy Haber, mgr Edyta Tabor)

Projekt badawczy promotorski 3 T09A 167 29 [2005-2008]

Utlenianie związków cyklicznych jest procesem istotnym nie tylko w aspekcie poznawczym, ale także aplikacyjnym. Procesy utleniania związków cyklicznych prowadzone na skalę przemysłową przebiegają z bardzo małą wydajnością (np. utlenianie cykloheksanu - konwersja 4-5 %). Dlatego ważnym wydaje się znalezienie katalizatora, który będzie poprawiał wydajność procesu utleniania. Od trzech dekad syntetyczne metaloporfiryny są znane jako bardzo dobre katalizatory procesów utleniania. Właściwości katalityczne metaloporfiryn można modyfikować przez dobór odpowiednich podstawników w pierścieniu porfirynowym, a także zmieniając ligand aksjalny lub rodzaj metalu centralnego. Jednak niewiele wiadomo o właściwościach katalitycznych połączeń μ -oxo metaloporfirynowych. Dotychczas sugerowano, iż tworzenie tego typu połączeń w trakcie reakcji utleniania jest główną przyczyną dezaktywacji kompleksów metaloporfirynowych.

Przeprowadzono serię syntez kompleksów μ -oxo metaloporfirynowych posiadających podstawnikami elektronodonorowe (TMP, T(p-CH₃)PP, T(p-OCH₃)PP, TTP) lub elektronoakceptorowe (T(p-Cl)PP, T(p-CF₃)PP, TPFPP) w pierścieniu porfirynowym. Atomy centralne w tych kompleksach stanowiły jony manganu lub żelaza.

Reakcją testową było wysokociśnieniowe utlenianie cyklooktanu tlenem molekularnym - 10 atm. w temperaturze 120°C. Jako katalizatory w tej reakcji zastosowano proste porfiryny manganu lub żelaza z podstawnikami elektronodonorowymi lub elektronoakceptorowymi w pierścieniu porfirynowym oraz ich μ -oxo kompleksy.

Produktami reakcji utleniania cyklooktanu na katalizatorach metaloporfirynowych i ich μ -oxo kompleksach były cyklooktanol i cyklooktanon. Obecność katalizatora jest warunkiem koniecznym do otrzymania produktów reakcji.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, iż μ -oxo metaloporfiryny wykazują mniejszą aktywność katalityczną niż ich monomeryczne odpowiedniki. W trakcie reakcji katalitycznej μ -oxo kompleksy rozpadają się na dwie proste metaloporfiryny. Jedna z metaloporfiryn powstałych podczas rozpadu kompleksu μ -oxo posiada ligand aksjalny OH, druga metaloporfiryna przechodzi w formę zredukowaną M(II)Por. Wprowadzenie do pierścieni fenyłowych ligandu porfirynowego podstawników elektronodonorowych, jak również elektronoakceptorowych, modyfikuje właściwości katalityczne badanych katalizatorów przez przyspieszanie różnych etapów łańcuchowej reakcji utleniania cykloalkanów.

11. Mechanizm oddziaływania cząstek koloidalnych z powierzchniami heterogenicznymi wyznaczony przy pomocy badań adsorpcji oraz zjawisk elektrokinetycznych

(prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk, mgr Aneta Michna)

Projekt badawczy promotorski 3 T09A 145 29 [2005-2008]

Celem przeprowadzonych prac było rozwinięcie metodyki badawczej, umożliwiającej określenie struktury warstw heterogenicznych na podkładkach stałych wytwarzanych przez kontrolowane nanoszenie multiwarstw polielektrolitów na podstawie pomiarów kinetyki adsorpcji i struktury monowarstw cząstek koloidalnych na takich powierzchniach. W badaniach używano trzech rodzajów polielektrolitów: polietylenoiminy (PEI), chlorowodoru poliallilaminy (PAH), obydwa o ciężarze cząsteczkowym 70 000 i charakterze kationowym, oraz poli 4-styrenosulfonianu sodu (PSS) o takim samym ciężarze cząsteczkowym i charakterze anionowym. Mono- i multiwarstwy polielektrolitów na powierzchni miki charakteryzowano przez pomiar potencjału przepływu. Wyznaczono w ten sposób zależność potencjału zeta powierzchni od pokrycia polielektrolitem, ilości nałożonych warstw, siły jonowej oraz pH. Wykazano, że naprzemienne nanoszenie warstw PAH (PEI) oraz PSS powoduje oscylacyjne zmiany potencjału zeta multiwarstwy (przyjmującego na przemian wartości dodatnie i ujemne). Przy użyciu tej metodyki przebadano też w ilościowy sposób stabilność multiwarstw, mierząc kinetykę zmian potencjału przepływu w funkcji czasu przemywania. Wykazano, że multiwarstwy zakończone warstwą PSS wykazują znacznie większą stabilność, nie ulegając degradacji nawet po czasie odmywania rzędu paru godzin. Dodatkowo homogeniczność i stabilność multiwarstw określono prowadząc pomiary kinetyk osadzania cząstek koloidalnych (monodispersyjnych suspensji lateksów polistyrenowych) w naczyniu z napływem osiowo-symetrycznym. Wyznaczano początkowe szybkości osadzania cząstek o dodatnim i ujemnym ładunku powierzchniowym w zależności od stopnia pokrycia powierzchni polielektrolitem oraz jego potencjału zeta. Wykazano, że początkowa szybkość osadzania cząstek skorelowane była w ścisły sposób ze znakiem potencjału zeta zewnętrznej warstwy polielektrolitu. W przypadku, gdy potencjał zeta był przeciwny do ładunku cząstek, strumień początkowy osiągał wartość maksymalną, odpowiadającą adsorpcji na powierzchniach homogenicznych. W przeciwnym przypadku (jednakowego znaku ładunku powierzchniowego cząstki i warstwy polielektrolitu), strumień cząstek był znacznie zredukowany, aczkolwiek niezerowy. Efekt ten interpretowano przy pomocy modelu teoretycznego, uwzględniającego lokalne fluktuacje rozkładu ładunku elektrycznego. Oprócz pomiarów początkowej szybkości adsorpcji wyznaczono też pokrycie maksymalne cząstek w zależności od stopnia pokrycia powierzchni polielektrolitem, wykazując, że pokrycia maksymalne cząstek są ściśle skorelowane z pokryciem polimeru. Zaproponowano nowy model teoretyczny umożliwiający ilościową interpretację tych wyników. Określono również strukturę warstewek adsorpcyjnych cząstek koloidalnych na powierzchniach pokrytych warstewkami polielektrolitów przy pomocy funkcji korelacyjnej rozkładu. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie wniosku, że metoda osadzania cząstek koloidalnych stanowi precyzyjne narzędzie charakterystyki mono- i multiwarstw polimerycznych na powierzchniach stałych.

12. Emisja akustyczna drewna w obiektach zabytkowych pod wpływem fluktuacji mikroklimatu

(doc. dr hab. Roman Kozłowski, mgr Sławomir Jakiela)

Projekt badawczy promotorski 1 H01E 010 30 [2006-2007]

Systematyczne modelowanie numeryczne uszkodzeń mechanicznych drewna pod wpływem fluktuacji parametrów mikroklimatycznych w jego otoczeniu, pozwoliło na ilościowe określenie gradientów zawartości wilgoci w przekroju elementów drewnianych. Obliczenia przeprowadzone dla obiektu cylindrycznego, imitującego rzeźbę drewnianą, poddanemu różnym zmianom temperatury powietrza i wilgotności względnej, odpowiadają sytuacjom występującym w otoczeniu zabytków. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie progowych wielkości zmian parametrów otoczenia, po przekroczeniu których następuje uszkodzenie zabytków drewnianych. Maksymalne dopuszczalne zmiany wilgotności względnej, powodujące graniczne naprężenia elastyczne, zostały podane w funkcji amplitudy, okresu trwania i początkowego poziomu wilgotności względnej, od którego zaczyna się zmiana. W ten sposób można było określić obszary odwracalnej i nieodwracalnej odpowiedzi drewna, a także obszar zagrożenia całkowitym zniszczeniem mechanicznym. Wilgotności względne bliskie 50% zapewniają optymalne warunki ochrony drewna ze względu na maksimum wytrzymałości przypadające w tym rejonie. Drewno lipowe jest bezpieczne przy skokowych zmianach wilgotności względnej nieprzekraczających 15% w środkowym zakresie, ale obszar odpowiedzi elastycznej zawęża się, kiedy wilgotność względna przesuwają się w kierunku wyższych lub niższych wartości. Dopuszczalna amplituda zmian wzrasta, kiedy czas zachodzenia zmiany ulega zwiększeniu. W przypadku zmian dobowych drewno lipowe jest bezpieczne przy zmianach wilgotności względnej dochodzących nawet do 30%.

Monitorowanie emisji akustycznej drewnianych cylindrów, poddawanych zmianom parametrów mikroklimatycznych w warunkach laboratoryjnych, pozwoliło na zobrazowanie mikropęknięć, które były następstwem pola naprężeń pojawiającego się w badanych próbkach. Rozkłady zarejestrowanych zdarzeń EA ukazały negatywny wpływ szybkich zmian mikroklimatu na drewno. Na drodze bezinwazyjnego monitorowania uszkodzeń potwierdzono dopuszczalne poziomy zmian wilgotności względnej, otrzymane wcześniej z modelowania numerycznego.

Technika emisji akustycznej zastosowana do monitorowania drewnianych elementów zabytkowych organów w kościele w Olkuszu, w trakcie cykli grzewczych, okazała się przydatnym narzędziem do bezpośredniej detekcji naprężeń powodujących uszkodzenia w drewnie w warunkach obiektu zabytkowego.

Otrzymane wyniki posłużyły do ostatecznej redakcji rozprawy doktorskiej, która została przesłana do recenzentów.

13. Nowe metody syntezy kryształów zeolitów typu MFI, FAU i BEA z multimodalnym systemem porów i ich wykorzystanie jako nowych nanomateriałów dla procesów katalitycznych

(doc dr hab. inż. Mirosław Derewiński, mgr Anita Burkat)

Projekt badawczy promotorki N204 162 31/3659) [2006-2008]

Obecność w kryształach zeolitów wyłącznie mikroporów powoduje, że transport cząsteczek reagentów wewnątrz wąskich kanałów struktury zeolitowej może być utrudniony, co w rezultacie wpływa negatywnie na efektywność działania tych materiałów. Obecność mezo- i/lub makroporów w kryształach zeolitu powoduje zmniejszenie ograniczeń dyfuzyjnych ułatwiając transport cząsteczek wewnątrz kryształu. Jedną z konsekwencji takiej modyfikacji będzie zmniejszenie czasu kontaktu reagującej cząsteczki z centrami aktywnymi zeolitu, co zredukuje udział niepożądanych reakcji następczych.

Celem projektu jest opracowanie nowych, efektywnych metod syntezy kryształów zeolitów zawierających obok mikro- również mezo- i makropory. Jako czynniki modyfikujące, tj. prowadzące do wytworzenia w strukturze kryształów zeolitów mezo- i/lub makroporów, wykorzystane zostaną poli- i monodispersyjne zawiesiny węgla aktywnych, oraz polimerów organicznych (lateksu polistyrenowego). Otrzymane układy zostaną wykorzystane jako aktywne katalizatory oraz jako nośniki fazy aktywnej, np. nanoklasterów metali lub/i tlenków metali.

Realizację projektu rozpoczęto w październiku 2006. W pierwszym etapie przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną zawiesin lateksu polistyrenowego oraz węgla, przewidzianych do wykorzystania w preparatyce modyfikowanych preparatów zeolitowych (typu MFI, BEA). Wykonano syntezy referencyjnych struktur zeolitowych o różnym stosunku Si/Al oraz przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych preparatów (XRD, badania sorpcyjne oraz mikroskopowe SEM i TEM). Stosując anionowe lateksy polistyrenowe podjęto próby otrzymania kryształów zeolitów typu MFI (ZSM-5 oraz silikalit-1) zawierających zaokludowane cząstki organicznego polimeru.

Rozpoczęto badania nad syntezą monodispersyjnych zawiesin nanokryształów (poniżej 200nm) zeolitów MFI i BEA. Zawiesiny te zostaną wykorzystane w preparatyce układów mikro-/mikroporowatych. Ścianki takich materiałów będą utworzone przez mikroporowate nanokryształy, natomiast system makroporów powstanie w wyniku usunięcia, obudowanych przez te ścianki, cząstek lateksu polistyrenowego.

14. Układy multimodalne o podwyższonych właściwościach kwasowych jako podstawa nowych układów katalitycznych

(doc dr hab. inż. Mirosław Derewiński, mgr Weronika Pashkova)

Projekt badawczy promotorki N205 048 31/2120 [2006-2008]

Podstawowym celem przewidzianym do realizacji w ramach grantu jest zdefiniowanie oraz optymalizacja warunków syntezy nowych nanomateriałów kompozytowych z bi- lub multimodalnym układem porów, zawierających domeny zeolitowe o strukturach FAU, BEA i MFI. Materiały te będą otrzymywane na drodze kontrolowanej, częściowej rekrytalizacji w warunkach hydrotermalnych, ziaren amorficznych glinokrzemianów zawierających system mezo- i/lub makroporów. Otrzymane materiały, łączące w sobie zalety wysokiej dostępności wnętrza ziarna, charakterystycznej dla wyjściowych materiałów oraz wysokiej mocy kwasowej centrów aktywnych obecnych w domenach zeolitowych, będą wykorzystane jako nowe, efektywne katalizatory przemian węglowodorów i ich pochodnych.

Realizacja grantu została rozpoczęta we wrześniu 2006. W okresie sprawozdawczym rozpoczęto syntezy amorficznych glinokrzemianów o różnym składzie chemicznym. Konieczność stosowania materiałów o różnym Si/Al związana jest z rodzajem zeolitu, który, w postaci rozproszonych domen, ma być otrzymany w wyniku częściowej rekrytalizacji (wysokokrzemowe zeolity typu MFI i BEA ($\text{Si/Al} > 10$) oraz bogaty w glin zeolit FAU ($\text{Si/Al} < 2$)). Wraz z preparatyką standardowych, amorficznych układów $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, rozpoczęto syntezy glinokrzemianów zawierających system jednorodnych mezoporów. Preparaty te otrzymywane są w obecności sufraktanta kationowego (bromek cetyltrimetyloamoniowy, CTABr) oraz trietanolaminy. Trietyloamina tworząc z Si^{4+} i Al^{3+} tzw. kompleksy atranowe zabezpieczające przed szybką, niekontrolowaną hydrolizą jonów metali, pozwala na syntezę glinokrzemianów o wysokiej zawartości glinu ($\text{Si/Al} \leq 1$).

Prowadzone są badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów wyjściowych (skład chemiczny, rozkład wielkości porów, powierzchnia BET, objętość mikro- i mezoporów, właściwości kwasowe). Rozpoczęto także badania nad częściową rekrytalizacją otrzymanych, wyjściowych materiałów do układów z multimodalnym systemem porów.

15. Badanie właściwości centrów Cu(I) w zeolitach typu fozajytu i MFI i ich oddziaływań z cząsteczkami metodami chemii kwantowej i metodami hybrydowymi

(prof. dr hab. Ewa Brocławik, mgr Paweł Rejmak)

Projekt badawczy promotorski N204 180 31/3999 [2006-2008]

Zeolity zawierające kationy Cu(I) są szeroko stosowane jako katalizatory w wielu przemysłowych procesach chemicznych. Zdecydowały o tym takie właściwości, jak wysoka aktywność katalityczna i selektywność. Szczególnie ważną grupę reakcji katalizowanych przez centra metali przejściowych w zeolitach stanowią reakcje rozkładu tlenków azotu (tzw. procesy deNO_x), będące niezwykle istotne dla ochrony środowiska. Zwłaszcza Cu(I)-ZSM5 jest doskonałym katalizatorem tych w procesach. Ponadto zeolity katalizują wiele reakcji organicznych, takich jak utlenianie węglowodorów czy izomeryzacja. Mimo wielu badań, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, nie udało się w pełni wyjaśnić czynników determinujących aktywność katalityczną centrów miedziowych ani mechanizmów reakcji. Celem niniejszego projektu jest teoretyczne zbadanie właściwości centrów Cu(I) w zeolitach typu fozajytu i MFI oraz adsorpcji na tych centrach cząsteczek CO, tlenków azotu i węglowodorów. Badane będą właściwości elektronowe centrów Cu(I), względne stabilności energetyczne, ciepła adsorpcji i widma IR zaadsorbowanych molekuł. Obliczenia będą wykonane metodą DFT dla modeli swobodnych klastrów oraz kombinowanym metodami QM-MM, również z użyciem DFT w części kwantowej. Otrzymane wyniki pomogą zrozumieć właściwości katalityczne zeolitów w zależności od typu sieci, zawartości atomów Al oraz rodzaju centrów Cu(I). Umożliwi to bardziej racjonalny dobór układów katalitycznych do konkretnych zastosowań, jak również projektowanie katalizatorów zeolitowych o pożądanych właściwościach.

Realizacja projektu rozpoczęła się w październiku 2006.

Przedstawione w sprawozdaniu obliczenia były prowadzone hybrydowymi metodami mechaniki kwantowej i mechaniki molekularnej (QM/MM) przy użyciu programu QMPOT, sprzęgającego programy Turbomole (część QM) i Gulp (część MM). Badania obejmują optymalizację geometrii, obliczanie ciepła adsorpcji, analizę wibracyjną, analizę populacyjną.

Celem badań jest wyjaśnienie mechanizmu aktywacji NO na centrach miedziowych w zeolitach i powiązanie właściwości katalitycznych zeolitów ze strukturą sieci i zawartością glinu. Tak jak w poprzednich obliczeniach dla adsorpcji CO, zostały użyte modele sieci o różnej zawartości glinu i klastery o różnej wielkości i liczbie atomów Al, opisane w latach ubiegłych.

NO oddziałuje w znacznie bardziej specyficzny sposób z zeolitami niż miało to miejsce w przypadku CO. Optymalna struktura NO-Cu(I)-FAU bardzo mocno zależy od geometrii startowej układu, znaleziono struktury o zbliżonej stabilności energetycznej, lecz znacznie różniące się geometrią (koordynacja Cu(I) do sieciowych atomów tlenu, długości wiązań, kąt Cu(I)-N-O) i częstością drgań NO. Istnieje rozróżnienie między adsorpcją w centrach typu II, w płaszczyźnie pierścienia 6T (T oznacza atomy o koordynacji tetraedrycznej, Si lub Al), a adsorpcją na centrach typu III (na ścianie dużej komory FAU z Cu(I) o koordynacji dwukrotnej). Ciepła adsorpcji są dużo wyższe (o 70-90 kJ/mol) dla NO zaadsorbowanego na słabo związanej Cu(I) w pozycji II niż na mocno związanych kationach w pozycji III. Częstości NO w pozycji III są zazwyczaj wyższe niż w pozycji II.

16. Określenie czynników determinujących powstawanie kontaktu trójfazowego w czasach milisekundowych

(prof. dr hab. Kazimierz Małyś, mgr Jan Zawala)

Projekt badawczy promotorski N204 012 31/0279 [2006-2008]

Celem projektu jest wyjaśnienie roli czynników wpływających na stabilność ciekłych filmów ciekłych oraz powstawanie kontaktu trójfazowego gaz/ciecz/ciało stałe przy zderzeniu bańki z powierzchnią międzyfazową. Na stabilność filmów (zarówno pianowych, jak i zwilżających) wpływa wiele czynników, jak np. obecność substancji powierzchniowo aktywnych (rodzaj i stężenie), rodzaj i właściwości powierzchni międzyfazowej, energia kinetyczna bańki, a także siła jonowa i pH roztworu.

Realizacja grantu rozpoczęła się we wrześniu 2006. W ramach jego realizacji zakupiono program do statystycznej obróbki wyników Sigma Plot 10 oraz wykonano pomiary przyspieszeń, prędkości lokalnych i pulsacji kształtu baniek unoszących się w roztworach chlorku sodu, n-pentanolu i siarczanu n-oktylo-sodowego. Zbadano również wpływ energii kinetycznej bańki na stabilność pianowych i zwilżających filmów powstających na powierzchni międzyfazowej woda/powietrze oraz woda/Teflon.

Kiedy bańka dociera do powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz lub ciecz/ciało stałe, cienki film ciekły między powierzchnią bańki a powierzchnią międzyfazową zaczyna wyciekać i zmniejszać swoją grubość. Odbicie bańki lub jej pęknięcie jest konsekwencją (i) szybkości wyciekania filmu oraz (ii) wzrostu energii swobodnej bańki (deformacji jej powierzchni) spowodowanej przekształceniem energii kinetycznej bańki w energię powierzchniową. Bańka pęka, jeśli podczas kolizji cienki film ciekły osiągnie tzw. krytyczną grubość pęknięcia. W przeciwnym razie bańka ulega odbiciu. W celu sprawdzenia stopnia zamiany energii kinetycznej bańki na jej energię powierzchniową wykonano obliczenia energii kinetycznej bańki tuż przed jej pierwszą kolizją oraz energii powierzchniowej, związanej z deformacją kształtu bańki, podczas tej kolizji. Obliczenia potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia, że podczas kolizji bańki z powierzchnią ulegającą deformacji, a więc woda/powietrze, transfer energii jest dużo mniejszy niż w przypadku niedeformowalnej powierzchni ciała stałego (miki, szkła oraz Teflonu).

W celu określenia wpływu energii kinetycznej bańki na stabilność filmów powstających w czystej wodzie przeprowadzono eksperymenty, podczas których badano proces kolizji bańki z granicą międzyfazową ciecz/gaz. W wodzie destylowanej bańka poruszająca się z prędkością graniczną 34,7 cm/s, zderzająca się z granicą woda/powietrze odbija się kilkakrotnie i można zaobserwować 4 cykle „zderzenie-odbicie”. Równocześnie kształt odbijającej się bańki zmienia się gwałtownie w czasach krótszych od 0.85 ms. Z każdym cyklem „zderzenie-odbicie” prędkość bańki ulega zmniejszeniu wskutek rozproszenia energii. Wraz z wartością początkowej energii kinetycznej (prędkości pierwszej kolizji) ilość cykli zderzenie-odbicie maleje. Odpowiedni dobór energii kinetycznej bańki, pozwala na obserwację pęknięcia bańki nawet już za pierwszym odbiciem, kiedy prędkość bańki wynosi 8 cm/s. Energia kinetyczna bańki jest zatem bardzo ważnym czynnikiem determinującym stabilność cienkich filmów ciekłych powstających w warunkach dynamicznych. Według naszych obserwacji energia kinetyczna bańki związana jest bezpośrednio z wielkością promienia powstającego filmu i to zjawisko jest kluczowe w procesie jego wyciekania i rozrywania.

PROJEKTY BADAWCZE HABILITACYJNE

1. Mechanizmy reakcji na mononuklearnych centrach żelazowych i manganowych w niehemowych enzymach aktywujących tlen

(dr Tomasz Borowski)

Projekt badawczy habilitacyjny N204 173 31/3823 [2006-2008]

W ramach tego projektu badawczego zaplanowano zbadanie, przy użyciu metod chemii kwantowej, mechanizmów reakcji katalitycznych dla trzech metaloenzymów: dwóch wiążących żelazo w centrum aktywnym (PCD, ACO) oraz jednego wiążącego jon manganu (OxDC). Wybrane enzymy wykorzystują tlen cząsteczkowy w charakterze substratu (PCD, ACO) lub aktywatora (OxDC) i katalizują reakcje: otwarcia pierścieni hydrochinonów (PCD), rozcięcia łańcucha karotenoidów (ACO), oraz rozkładu toksycznego oksalanu (OxDC).

W minionym roku podpisano umowę o wykonanie projektu (26.10.2006) oraz rozpoczęto procedurę przetargową dla zakupu niezbędnego sprzętu komputerowego (serwer obliczeniowy).

Postęp prac badawczych:

- zbadano mechanizm reakcji katalitycznej dla zależnej od Fe^{3+} oksygenazy hydrochinonów (PCD)
- rozpoczęto badania mechanizmu utleniania prowitaminy A przez zależną od Fe^{2+} oksygenazę apokarotenoidów (ACO)

PROJEKTY BADAWCZE ZAMAWIANE

Nowe materiały katalityczne jako podstawa procesów chemicznych przyjaznych dla środowiska

(prof. dr hab. Małgorzata Witko)

Projekt badawczy zamawiany PBZ-KBN-116/T09/2004

Projekt jest projektem badawczym zamawianym ustanowionym przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w grudniu 2005 na podstawie wcześniejszego konkursu. Głównym celem jest opracowanie innowacyjnych katalizatorów dla kluczowych procesów przemysłowych, otrzymywania wysoko przetworzonych związków organicznych i katalitycznych procesów ochrony środowiska w oparciu o nowoczesne metody projektowania układów katalitycznych. Realizacja projektu planowana jest na 3 lata (do grudnia 2008).

Projekt wykonywany jest przez koordynowane przez IKiFP PAN konsorcjum trzynastu zespołów badawczych z: Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Instytutu Chemii Przemysłowej, Politechniki Szczecińskiej (2 zespoły), Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej, Uniwersytetu Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Jagiellońskiego (2 zespoły), Uniwersytetu Wrocławskiego, Politechniki Łódzkiej i IKiFP PAN (3 zespoły).

Realizacja projektu przebiega w trzech kierunkach:

- tematy związane z projektowaniem katalizatorów metalicznych i stopowych dla kluczowych procesów przemysłowych i ochrony środowiska (6 zadań) dotyczą m.in. opracowania innowacyjnych układów bazujących na metalach szlachetnych i przejściowych oraz przygotowania ekonomicznie efektywnej technologii otrzymywania preredukowanego katalizatora do syntezy amoniaku. Aspekt aplikacyjny obejmuje szereg procesów katalitycznych, jak np. kluczowe reakcje katalizy środowiskowej, otrzymywanie surowców do syntezy organicznej stosowanych w produkcji leków, materiałów elektronicznych, środków ochrony roślin i tworzyw sztucznych, czy wielkotonażowy proces syntezy amoniaku.
- tematy obejmujące projektowanie katalizatorów tlenkowych o programowanej budowie (4 zadania) są przykładem sterowania procesami syntezy materiałów katalitycznych na poziomie atomowym. Dotyczą one otrzymywania układów katalitycznych dla procesów eliminacji toksycznych zanieczyszczeń atmosfery, także w skali technologicznej, oraz nowatorskich rozwiązań z zakresu zaawansowanej syntezy organicznej, m.in. w oparciu o odnawialne źródła surowcowe (jak oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce).
- tematy związane z opracowaniem porowatych materiałów katalitycznych o kontrolowanej architekturze (3 zadania) opartych na unikatowych rozwiązaniach na bazie zeolitów, minerałów warstwowych i najnowszej generacji materiałów mezoporowatych. Zastosowania katalityczne obejmują m.in. oczyszczanie powietrza, zagospodarowanie niewykorzystywanych produktów przemysłu petrochemicznego (węglowodory nasycone) i bezpieczne dla środowiska reakcje utleniania w fazie ciekłej.

20 października 2006 odbyło się pierwsze seminarium sprawozdawcze, podczas którego podsumowano pierwszych 10 miesięcy realizacji projektu, przedstawiono wyniki i oceniono jego zaawansowanie. Stwierdzono, że poszczególne zadania są zaawansowane odpowiednio w stosunku do harmonogramów, zaplanowane zakupy i budowa aparatur pomiarowych przebiegają prawidłowo. Nastąpiły pewne problemy z wydawaniem przekazanych wykonawcom kwot ze względu na brak jednolitej interpretacji przepisów podatkowych w różnych urzędach skarbowych. W wyniku dotychczasowej realizacji projektu ogłoszono 22 artykuły w czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej, 11 publikacji w materiałach konferencyjnych, 9 komunikatów na konferencjach naukowych, 7 publikacji naukowych przekazano do druku, dokonano 4 zgłoszeń patentowych.

Kolejne oceny przebiegu realizacji projektu dokonywane będą w okresach rocznych.

KRAJOWE SIECI NAUKOWE

1. Nanomateriały jako katalizatory nowych, przyjaznych dla środowiska procesów

(prof. dr hab. Małgorzata Witko)

Krajowa i Międzynarodowa Sieć Naukowa KBN-MNiSzW

Aktualizacja bazy danych uczestników sieci

Strona internetowa Międzynarodowej Sieci Naukowej utworzona na serwerze IKiFP PAN (<http://atom.ik-pan-krakow.pl/siec/index.html>) stanowi źródło wiedzy na temat poszczególnych grup tematycznych i zakresu ich działalności w ramach Sieci. Aktualizacja i uzupełnianie bazy danych adresowych wszystkich uczestników w trakcie całego 2006 r. pozwoliło na uzyskanie niezbędnych informacji na temat bieżących celów, planów i spotkań organizowanych w ramach Sieci.

Organizacja imprez naukowych

Ogólnopolska Sieć Katalityczna współorganizowała 38 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, które odbyło się w dniach 15–18.03. 2006 r w Krakowie. Uczestniczyły w nim 241 osoby. Wygłoszono 10 wykładów plenarnych, 7 na zaproszenie, zaprezentowano 12 komunikatów i 205 posterów. Opłata za uczestnictwo dla młodych naukowców została pokryta z funduszy Sieci. Dokumentację sympozjum zawiera wydana książka „Materiały XXXVIII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego” (ISBN 83-60514-00-3).

Posiedzenia przedstawicieli uczestników sieci

Przez cały rok 2006 odbywały się spotkania grup tematycznych, które kontynuowały współpracę w zakresie wspólnych tematów badawczych. Dnia 16.03.2006 miało miejsce spotkanie przedstawicieli uczestników Sieci, na którym złożono sprawozdanie z działalności sieci za rok 2005. Z kolei dnia 20.10.2006 odbyło się posiedzenie Grupy Koordynatorów Sieci. Zaprezentowano i szczegółowo omówiono badania naukowe prowadzone w ramach Sieci, a następnie podsumowano trzyletni okres działania Sieci, wskazując na osiągnięcia i zebrane doświadczenia.

W grudniu 2005 rozpoczęła się realizacja 3-letniego **projektu badawczego zamawianego MEiN „Nowe materiały katalityczne jako podstawa procesów chemicznych przyjaznych dla środowiska”**, którego celem jest opracowanie innowacyjnych katalizatorów dla kluczowych procesów przemysłowych, otrzymywania wysoko przetworzonych związków organicznych i katalitycznych procesów ochrony środowiska w oparciu o nowoczesne metody projektowania układów katalitycznych. W projekcie biorą udział poszczególne jednostki badawcze Sieci, m.in. Instytut Chemii Fizycznej PAN, IKiFP PAN, Uniwersytet Jagielloński, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Politechnika Łódzka.

Zespoły badawcze Ogólnopolskiej Sieci Katalitycznej aktywnie uczestniczą w programach ramowych Unii Europejskiej: **(CA) CONCORDE “Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe, (ToK)TOCAT “Transfer of Knowledge in Design of Porous Catalysts”, (ERANet) ACENET “Applied Catalysis European NETwork”, (NoE) IDECAT “Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production”**.

Członkowie Ogólnopolskiej Sieci Katalitycznej uczestniczą ponadto w konferencjach inauguracyjnych **7 Program Ramowy w Polsce**, zapoznając się z założeniami i strukturą 7 PR, co pozwala na zwiększenie udziału zespołów badawczych w projektach 7 PR.

EKO-KAT Innowacyjne materiały katalityczne w ochronie środowiska

(prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska koordynator)

Sieć naukowa 75/E-68/SN-004/2006

Głównym celem badań naukowych prowadzonych w ramach sieci naukowej EKO-KAT jest rozwój interdyscyplinarnych badań w zakresie projektowania i otrzymywania innowacyjnych materiałów katalitycznych przeznaczonych dla ochrony ekosystemu. Instytucje tworzące sieć to jednostki badawcze o najwyższym poziomie (wszystkie zaangażowane w sieć EKO-KAT instytuty PAN uzyskały najwyższą kategorię w ocenie przeprowadzonej przez MNiSW w 2006 roku):

1. Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie (koordynacja)
2. Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie
3. Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie
4. Instytut Fizjologii Roślin PAN w Krakowie
5. Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie
6. Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach
7. Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie
8. Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

W 2006 roku prace badawcze obejmowały 6 grup tematycznych, podejmujących problemy reprezentujące najbardziej aktualne trendy w projektowaniu materiałów katalitycznych:

- a) Katalizatory na osnowie nanocząstek złota w reakcjach usuwania zanieczyszczeń atmosfery (IKiFP, IChF, INTiBS); *zadanie na rok 2006: Wpływ pre-aktywacji w różnych atmosferach i mieszaniny reakcyjnej na strukturę, teksturę i właściwości katalityczne w reakcji utleniania CO katalizatorów: nanocząstki Au/nośnik tlenkowy*

Wykonano syntezę nośników dla katalizatorów nanoAu/chromity MCr_2O_4 . Przeprowadzono badania procesu formowania nośników chromitowych ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) w czasie kalcynacji prekursorów. Miało to na celu zoptymalizowanie warunków preparatyki nośników pod kątem uzyskania materiałów o jednorodnym składzie fazowym i wysokiej powierzchni właściwej. W celu określenia wpływu traktowania wstępnego katalizatorów Au/nośnik tlenkowy na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne, dla wybranych katalizatorów rozpoczęto badania wpływu pre-aktywacji wodorem na skład i teksturę katalizatorów. Stwierdzono, że aktywacja wodorem prowadzi do redukcji fazy tlenkowej AuO_x do metalicznego Au, oraz częściowej redukcji nośników chromitowych, a także do zmian wielkości cząstek Au.

- b) Krzemiany warstwowe jako podstawa nanostruktur katalitycznych dla „chemii zielonej” (IKiFP, IChP, IFJ, IMiM); *zadanie na rok 2006: Nanokompozyty poliolefina/minerał warstwowy – synteza i właściwości fizykochemiczne*

Przeprowadzono badania dwóch typów kompozytów: poliolefina/montmorillonit, w którym w charakterze wypełniacza mineralnego zastosowano minerał komercyjnie dostępny, oraz poliolefina/hydrotalkit, w którym użyto syntetycznego hydrotalkitu. Hydrotalkit stosowano zarówno w formie węglanowej, jak i w postaci zhydrofobizowanej przez wyminę anionów węglanowych na aniony dodecylosulfonianowe. Badanie metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazało, że zarówno naturalny montmorillonit jak i syntetyczny hydrotalkit ulegają dobrej dyspersji w poliolefinie, a hydrofobizacja hydrotalkitu dodatkowo polepsza rozproszenie wypełniacza. Rozproszenie rośnie także, choć w mniejszym stopniu, na skutek wielokrotnego wytłaczania masy polimeru.

- c) Funkcjonalizowane materiały multimodalne dla selektywnych procesów katalitycznych i sorpcyjnych (IKiFP, ICh, IMiM); *zadanie na rok 2006: Otrzymywanie materiałów bimodalnych na bazie SiO₂ jako prekursorów układów makro-mezo-mikro*

Przeprowadzono syntezy amorficznych glinokrzemianów o regularnym uporządkowaniu mezoporów (materiały typu MCM-41) oraz standardowych układów SiO₂-Al₂O₃, posiadających nieregularny system mezo-/makroporów. Przygotowano próbki o różnej zawartości SiO₂. Wykonano wstępne badania nad częściową rekrytalizacją wyjściowych glinokrzemianów w układy zawierające domeny typu FAU i BEA, oraz przeprowadzono charakterystykę strukturalną otrzymanych materiałów. Rozpoczęto syntezy nanokryształów zeolitów MFI i BEA, które będą wykorzystane w preparatyce układów multimodalnych prowadzonych z wykorzystaniem cząstek lateksu polistyrenowego. W wyniku prób wprowadzenia cząstek węgla w kryształy zeolitów wysokokrzemowych udało się uzyskać preparaty zawierające węgiel typu BP 2000 rozproszony w matrycy MFI.

- d) Innowacyjne katalizatory tlenkowe do utylizacji CO₂ (IKiFP, ICh, IMiM); *zadanie na rok 2006: Hydrotalkity jako prekursorzy katalizatorów do uwodorniania CO₂*

Przeprowadzono syntezę serii hydrotalkitów na osnowie Cu, Zn i Al, pod kątem zbadania wpływu warunków syntezy na właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów, w aspekcie ich zastosowania jako prekursorów katalizatorów do syntezy metanolu. Metodą TPR określono redukowalność mieszanych tlenków otrzymanych przez kalcynację prekursorów hydrotalkitowych, a metodą XRD stwierdzono, że wielkość powstających w wyniku redukcji wodorem kryształów Cu jest zależna od stopnia kryształowości CuO w materiale kalcynowanym. W ramach prac nad syntezą metanolu z wykorzystaniem CO₂ jako substratu, zmodyfikowano posiadany reaktor katalityczny tak, by pozwalał na pracę w zakresie ciśnień 1-100 atm. Przygotowano również układ zasilający reaktor w gazowe substraty.

- e) Enzymatyczne procesy biokatalityczne – teoria i praktyka (IKiFP, IFR); *zadanie na rok 2006: Biokatalizatory w zastosowaniu do stereoselektywnej hydroksylacji węglowodorów*

Wykonano charakterystykę spektrum substratowej dehydrogenazy etylobenzenowej. Natywną reakcją katalizowaną przez enzym jest utlenianie etylobenzenu do S-1-fenyletanolu. Bazując na tym przebadano kinetykę reakcji szerokiej grupy związków alkiloaromatycznych i alkiloheterocyklicznych, z grupami metylowymi, etylowymi i propylowymi, oraz różnorodnymi modyfikacjami w pierścieniu (podstawniki OH, NH₂, CH₃, C₂H₅, SH, F, Ph pierścień pirydyny, tiofenu, pirolu, furanu, naftalenu). Uzyskane parametry kinetyczne skorelowano z wybranymi deskryptorami cząstkowymi oraz parametrami kwantowo-mechanicznymi. Uzyskane modele dały podstawy do wstępnej hipotezy na temat mechanizmu reakcji oraz dostarczyły wiarygodnego narzędzia do przewidywania aktywności nieprzebadanych dotąd substancji.

- f) Modelowe katalizatory metaliczne na monokryształicznych podłożach tlenkowych – teoria i eksperyment (IKiFP, IFJ, IChF); *zadanie na rok 2006: Spektroskopia fotoelektronów i skaningowa mikroskopia dla nanocząstek Au na podłożach tlenkowych – porównanie eksperymentu i modelowania teoretycznego*

Epitaksjalne struktury Au/Fe₃O₄ (001), scharakteryzowane przy użyciu STM, badano techniką XPS. Skorelowano powierzchnię stechiometrię nośnika magnetytowego ze sposobem jego preparowania. Wstępne badania adsorpcji CO i jego utleniania na powierzchni modelowego katalizatora Au/Fe₃O₄(001) wskazały na konieczność stosowania gazów reakcyjnych ze znacznikami izotopowymi. Skonstruowano precyzyjny układ TPD umożliwiający pracę z tego typu gazami.

PROJEKTY 5. PROGRAMU RAMOWEGO UE

1. Roman Cement to Restore Built Heritage Effectively

*(doc. dr hab. Roman Kozłowski, dr Grzegorz Adamski,
dr Łukasz Bratasz, dr Antonina Kozłowska)*

Projekt badawczy EU 5th FP EVK4-CT-2002-00084 ROCEM
(STREP koordynacja) [2002-2006]



Cementy romańskie – naturalne spoiwa hydrauliczne – były szeroko stosowane do dekoracji elewacji budynków w XIX i początku XX wieku ze względu na ich bardzo krótkie czasy wiązania, dekoracyjny kolor i doskonała odporność na niszczenie. Materiały te nie były dostępne na rynku. Celem projektu było przywrócenie ich wytwarzania i stosowania w konserwacji zabytków architektury. Instytut był jednostką koordynującą projekt. Jego realizacja została zakończona 30 maja 2006. Ostatnie miesiące projektu poświęcono materiałom dużej mierze upowszechnianiu opracowanych materiałów i technologii konserwatorskich:

- opracowano i opublikowano broszurę prezentującą zabytki architektury Krakowa XIX i początku XX wieku, technologie w jakich wykonano dekoracje z cementów romańskich oraz zaniedbania i niewłaściwe działania renowacyjne, które stały się przyczyną zniszczeń fizycznych i degradacji estetycznej dużej części dziedzictwa architektonicznego tego okresu
- opracowano i opublikowano broszurę informacyjną dotyczącą historycznych cementów i dekoracji sztukatorskich, wyboru surowców do produkcji cementów romańskich, optymalizacji warunków ich wypału, wyników prób w pracach warsztatowych i bezpośrednio w konserwacji zabytkowych elewacji
- zorganizowano dwudniowy warsztat upowszechniający wyniki projektu w Polsce. Odbył się on w Krakowie w dniach 26 i 27 kwietnia. Program warsztatu objął prezentacje przez członków zespołu badawczego, pokazy praktyczne wykonywania sztukaterii w technologii cementu romańskiego, prezentację renowacji elewacji d. Akademii Handlowej w Krakowie przy użyciu materiałów i technik odtworzonych w wyniku prac projektu. W warsztacie wzięło udział około 100 uczestników – przedstawiciele państwowych władz konserwatorskich odpowiedzialnych za ochronę zabytków architektury, konserwatorów, wykładowców i studentów wydziałów konserwacji, inżynierów i przedstawiciele firm pracujących w dziedzinie konserwacji elewacji budowli.
- przygotowano „Profil technologiczny” adresowany do przedsiębiorstw zainteresowanych produkcją lub dystrybucją materiałów konserwatorskich opartych na cemencie romańskim.

We współpracy z Instytutem Mineralnych Materiałów Wiążących Oddział w Krakowie dokonano ostatecznego wdrożenia produkcji wysokiej jakości cementów romańskich dla potrzeb konserwacji zabytków.

PROJEKTY 6. PROGRAMU RAMOWEGO UE

1. Dynamics in Nano-scale Materials Studied with Synchrotron Radiation

(prof. Józef Korecki, dr Nika Spirids, dr Tomasz Ślęzak, dr inż. Dorota Wilgocka-Ślęzak, mgr Marcin Zajac, mgr Kinga Freindl, prof. Małgorzata Witko, mgr Paweł Hejduk)

Projekt badawczy EU 6th FP NMP4-CT-2003-001516 DYNASYNC (STREP koordynacja) [2004-2007]



W ramach projektu DYNASYNC w roku 2006 zespół realizował następujące zadania:

1. Modelowanie adsorpcji metali na powierzchni tlenków.

Badania adsorpcji złota na powierzchni magnetytu $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ o terminacji bogatej w żelazo wykazały, że atomy złota w temperaturze pokojowej zajmują na powierzchni ściśle określone miejsca, które zostały wstępnie zidentyfikowane przy pomocy pomiarów STM. Tego typu zjawisko należy do rzadkości w układach metal-tlenek, w których obserwuje się zwykle metaliczne klastery składające się co najmniej z kilku atomów. Dla zinterpretowania obserwacji eksperymentalnych policzono w modelu klastrowym mapy energii adsorpcji złota na powierzchni magnetytu o różnej terminacji: tetraedrycznej (A) i oktaedrycznej (B). Dla porównania przeanalizowano też adsorpcję srebra izoelektronowego ze złotem. Obliczenia prowadzone były w zespole Prof. Witko przy użyciu metody DFT z funkcjonalem wymiennokorelacyjnym RPBE. Dla powierzchni A uwzględniono ponadto dimeryzację atomów Fe na powierzchni. Obliczenia pokazały, że złoto adsorbuje się spontanicznie przy dimerach Fe na powierzchni A znacznie stabilniej niż na powierzchni B (energia adsorpcji we względnej skali odpowiednio -6.9 eV oraz ok. -4 eV). Stwierdzono także, że dyfuzja Fe na powierzchni B jest znacznie bardziej prawdopodobna niż na powierzchni A, co dobrze zgadza się z eksperymentalnie obserwowanym typem wzrostu Au na obu powierzchniach, warstwowym względnie wypowym.

2. Dynamika wzrostu i właściwości magnetyczne rodzimych tlenków Fe.

Podjęto analizę adsorpcji i początkowych stadiów utleniania $\text{Fe}(110)$. W zakresach ekspozycji 0-100L stwierdzono występowanie nowej, do tej pory nie obserwowanej struktury adsorbatu. W pomiarach rezonansowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego nie zidentyfikowano odpowiadającej tej strukturze paramagnetycznej fazy tlenkowej. Wstępna interpretacja tych obserwacji związana jest z możliwością występowania struktury typu $\text{FeO}(111)$ o trwałych właściwościach magnetycznych, wyindukowanych przez ferromagnetyczne podłoże Fe. Kontynuowano też badania utleniania powierzchni $\text{Fe}(001)$ oraz wzrostu na niej warstw magnetytu. Stwierdzono, że początkowe stadia utleniania nie zależą od temperatury, a faza tlenkowa jest nieuporządkowana i nie tworzy związku stechiometrycznego. Tłumaczy to anomalnie duże namagnesowanie ultra cienkich warstw rodzimego tlenku w porównaniu z jego stechiometrycznymi odpowiednikami, takimi jak hematyt lub magnetyt. W tlenkach tych występuje co najmniej częściowa kompensacja momentów magnetycznych w podsięciach sprzężonych antyferromagnetycznie, natomiast w strukturze nieuporządkowanej tego typu kompensacja jest zaburzona. Fazę wustytu obserwuje się w wysokiej temperaturze utleniania (600 °C) i przy niskich ekspozycjach.

Realizowano też zadania związane z koordynacją projektu, m.in.:

1. Przygotowanie raportów: rocznego i częściowego po 30-stu miesiącach projektu
2. Rozdział trzeciej raty projektu
3. Udział merytoryczny w warsztatach projektu zatytułowanych "Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers" (Kraków, 30-31 maja, 2006) oraz przygotowanie spotkania poświęconego zarządzaniu projektem w ostatniej jego fazie.

Raport roczny za II rok i po 30. miesiącach projektu został zaakceptowany przez Komisję.

2. Transfer of Knowledge in Design of Porous Catalysts

(prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska)

Projekt EU 6th FP MTKDCT-2004-509832 TOK-CATA

(ToK koordynacja) [2004-2008]



TOK-CATA jest projektem transferu wiedzy, w którym IKiFP PAN jest instytucją koordynującą (host), odpowiadająca za całość działań badawczych i organizacyjnych. Obejmują one m.in. rekrutację zagranicznych specjalistów do realizacji projektu w IKiFP PAN oraz wyjazdy stypendialne pracowników IKiFP PAN do instytucji partnerskich. W drugim roku trwania projektu, oprócz kontynuowania badań rozpoczętych w roku poprzednim, podjęto nowe kierunki badawcze, będące efektem transferu wiedzy i doświadczeń związanych z prowadzoną w ramach projektu wymianą naukową.

Projekt realizowany był przez zatrudnionych w ramach projektu w IKiFP PAN doświadczonych pracowników naukowych: dr L. Górę, dr D. Duraczyńską, dr H. Palkovą, oraz stypendystów prof. M. Hungera i dr R. Mokayę, a także przez pracowników IKiFP PAN w ramach pobytów stypendialnych w partnerskich instytucjach: doc. B. Sulikowskiego (Uniwersytet w Stuttgarcie, Instytut Katalizy i Petrochemii CSIC w Madrycie), prof. E. Serwickiej (Uniwersytet w Nottingham), dr Aleksandry Pacuły (Uniwersytet w Nottingham). Był to również okres reintegracji dla ubiegłorocznych stypendystów: dr D. Rutkowskiej i dr R. Rachwalika. Tematyka badań obejmowała m.in.

- Mikroreaktory membranowe wykorzystujące sita molekularne
- Mezo/mikroporowate kompozyty na podstawie SBA-15
- Membrany zeolitowe
- Porowate heterostrukтуры ilaste (porous clay heterostructures)
- Mezoporowate materiały krzemionkowe o kontrolowanej morfologii
- Mezoporowate materiały krzemionkowe jako nośniki kompleksów organometalicznych (np. Ru(II) z ligandami fosfinowymi) lub tlenkowych faz aktywnych
- Nanoporowate materiały węglowe otrzymane na templatach hydrotalkitowych
- Zastosowanie zaawansowanych metod spektroskopii NMR do badania struktury zeolitów
- Katalityczne procesy alkilacji i izomeryzacji
- Utlenianie węglowodorów w fazie ciekłej
- Opracowanie metodologii obliczeń stałych pKa w układach białkowych

W 2006 roku ukazało się 6 publikacji będących wynikiem badań prowadzonych w ramach projektu. 7 dalszych znajduje się w druku. Rezultaty badań zostały także zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach. Wśród 13 wystąpień były 2 zaproszone wykłady, 2 komunikaty ustne i 9 prezentacji posterowych. Do najciekawszych osiągnięć należy:

- zaobserwowanie efektu sterycznego w utlenianiu cyklooktanu na metaloporfirynach osadzonych na mezoporowatych sitach molekularnych, polegającego na preferencyjnym tworzeniu cyklooktanonu.
- zastosowanie metody NMR do wyjaśnienia mechanizmu transformacji metanolu na katalizatorach zeolitowych.
- synteza nowych materiałów typu silikalit-I / ZSM-5, w których duże kryształy ZSM-5 zostały pokryte cienkimi warstwami preferencyjnie zorientowanego silikalitu-I dzięki zastosowaniu prostej metody wykorzystującej efekt samoorganizacji.

3. Scientific Network – Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practise

(prof. dr hab. Kazimierz Małyś)

Projekt EU 6th FP INCO-CT-2003-003355 SURUZ

(SSA koordynacja) [2004-2007]



Podstawowym celem projektu „SURUZ” jest rozwinięcie współpracy naukowej pomiędzy jednostkami naukowymi w Polsce, zajmujących się różnymi aspektami badań nad substancjami powierzchniowo aktywnymi i układami zdyspergowanymi. W realizacji projektu „SURUZ” uczestniczą 24 zespoły z 14 instytucji naukowych w całej Polsce. Projekt jest koordynowany koordynowanego przez IKiFP PAN (prof. K. Małyś - koordynator, doc. P. Warszński – zastępca koordynatora, dr L. Szyk-Warszyska - sekretarz). Projekt posiada specjalną, na bieżąco uaktualnianą stronę internetową: www.cyf-kr.edu.pl/~ncmalysa/ na serwerze IKiFP PAN. drugi raport etapowy za okres 1.08.2005-31.07.2006 (miesiące 13-24) realizacji projektu został przygotowany i przyjęty przez UE.

Podczas realizacji drugiego roku projektu zespoły badawcze kontynuowały realizację zadań i aktywności poprzez wzajemne kontakty i współpracę, wymianę osobową, uczestnictwo w warsztatach oraz spotkaniach czterech Klasterów Tematycznych: i) Klaster A – surfaktanty, adsorpcja, agregacja w roztworach, nanostruktury, samoorganizacja cząsteczkowa, ii) Klaster B – mechanizm oddziaływania oraz stabilności układów zdyspergowanych (piany, emulsje, zawiesiny), iii) Klaster C – układy zdyspergowane w zastosowaniu przemysłowym i ochronie środowiska oraz iv) Klaster D – biomedyczne zastosowania surfaktantów i układów zdyspergowanych (samoorganizacja cząsteczkowa, nierozpuszczalne monowarstwy, materiały biomimetyczne, surfaktant płucny, itp.). Podczas trwania drugiego etapu projektu 65 naukowców wyjechało i zapoznało się z laboratoriami i aparaturą dostępną w instytucjach Partnerów Sieci SURUZ oraz wykonało w nich eksperymenty. Dzięki aktywności sieci, na seminariach w instytucjach partnerskich, zaprezentowane zostało, przez wizytujących je naukowców, 11 wykładów. Całkowita liczba pracowników oraz doktorantów odwiedzających laboratoria instytucji partnerskich, biorących udział w warsztatach, konferencjach oraz spotkaniach klasterowych, organizowanych bądź współorganizowanych przez Sieć SURUZ, wyniosła 485. Zorganizowane zostało siedem spotkań dla młodych naukowców. Mikrosymposium „Stabilność układów zdyspergowanych” połączone z XLVIII konferencją PTChem i SITPChem (22-24 wrzesień) zorganizowano w Poznaniu przez UAM (uczestnictwo 50 osób). „Warsztaty dla Młodych Naukowców” oraz „Warsztaty Układów Zdyspergowanych” zorganizowane zostały w Krakowie (14-15 listopada 2005 i 18 maja 2006) odpowiednio przez ICSC oraz CUT (uczestnictwo 42 i 54 osób). „Symposium dla Młodych Naukowców” (30 marca – 1 kwietnia 2006) zorganizowane zostało w Szklarskiej Porębie przez WRUT (uczestnictwo 41 osób). „Zeta nad Nano Particles Seminar” zorganizowane przez PUT w Poznaniu, odbyło się w dniach 16-17 lutego 2006 (uczestnictwo 28 osób). „Zjawiska Elektrokinetyczne w Układach Zdyspergowanych” oraz „Surfaktanty w Środowisku” zorganizowane zostały w Lublinie (27-28 kwietnia 2006) i w Sudomiu k/Kościerzyny (19-25 maja 2006) odpowiednio przez UMCS i GUT (uczestnictwo 27 i 38 osób). Dodatkowo seminarium Klasteru C „Surfactants in my research” skierowane głównie do doktorantów oraz młodych naukowców zorganizował GUT w dniach 6-7 października 2005 w Sudomiu k/Kościerzyny. Każdy klaster tematyczny zorganizował swoje coroczne spotkanie. Spotkanie Klasteru A zorganizowane zostało przez UMCS 12 czerwca 2006 (uczestnictwo 29 osób), Klasteru B zorganizował WRUT w dniach 5-7 czerwca 2006 w Wojnowicach, Klasteru C zorganizowane zostało w Wiśle przez GUT (uczestnictwo 21 osób) oraz Klasteru D zorganizowane zostało przez WRUT (13 czerwca 2006, uczestnictwo 29 osób).

4. Annual Polish Conferences Are Setting up a New Platform for Dissemination of Knowledge in the Field of Catalysis”

(doc. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski)

Projekt EU 6th FP NMP3-CT-2004-510318 POL-CAT

(SSA koordynacja) [2004-2006]

Celem projektu jest szerokie rozpropagowanie najnowszej wiedzy w zakresie katalizy, sformowanie efektywnego forum dla wymiany informacji i doświadczeń pomiędzy naukowcami, ośrodkami badawczymi i przemysłem. W szczególności celowi temu będzie służyć zorganizowanie krajowych konferencji naukowych w zakresie katalizy w Krakowie. Umożliwi to nawiązanie nowych i umocnienie istniejących kontaktów pomiędzy uczonymi z Polski i specjalistami z Unii Europejskiej, krajów stowarzyszonych, a także, jeśli wyniknie taka potrzeba, z krajów pozaeuropejskich.

Projekt obejmuje zorganizowanie trzech konferencji krajowych nt. katalizy, w latach 2004-2006, w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie.

W dniach 15-18 marca 2006 zorganizowano trzecią, ostatnią z zaplanowanych w ramach projektu POL-CAT konferencję - 38 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. W konferencji wzięło udział 241 zarejestrowanych uczestników, większość z kraju.

W związku z organizacją konferencji wykonano następujące prace:

- wyłoniono komitet organizacyjny
- uaktualniono stronę internetową z informacjami dot. konferencji
- wybrano i zaproszono mówców plenarnych krajowych oraz zagranicznych
- opracowano program kolokwium
- wykonano niezbędne do realizacji projektu prace techniczne (nagłośnienie dwóch sal, transmisja obrazu i dźwięku do drugiej sali konferencyjnej)
- zredagowano i rozesłano drogą elektroniczną cyrkularze dot. kolokwium
- zredagowano i wydano tom obejmujący materiały konferencyjne z 38 OKK (406 stron)
- przeprowadzono 38 OKK w dniach 15-18 marca 2006
- sfinalizowano przygotowanie do druku materiałów w celu edycji specjalnego tomu **Catalysis Today** "Nano-Structured Materials for Catalysis", obejmującego wybór prac prezentowanych podczas 37 OKK, a także kilka prac nadesłanych na zaproszenie edytora (B. Sulikowski – Guest Editor).

Podczas 38 OKK przedstawiono: 4 wykłady plenarne wygłoszone przez gości zagranicznych (prof.prof. G. Hutchings, R. Lambert, P. Sautet, B.M. Weckhuysen), 6 wykładów plenarnych wygłoszone przez polskich mówców, 7 wykładów na zaproszenie i 8 prezentacji typu *flash oral*. Zorganizowano także 2 sesje posterowe, na których zaprezentowano 205 posterów.

W 2006 roku ukazał się zeszyt specjalny *Catalysis Today* "Nano-Structured Materials for Catalysis", wolumin 114, zeszyt (2-3), str. 125-332, 15 maja 2006) (ISSN 0920-5861). Guest Editor: B. Sulikowski.

5. Nanocapsules for Targeted Controlled Delivery of Chemicals



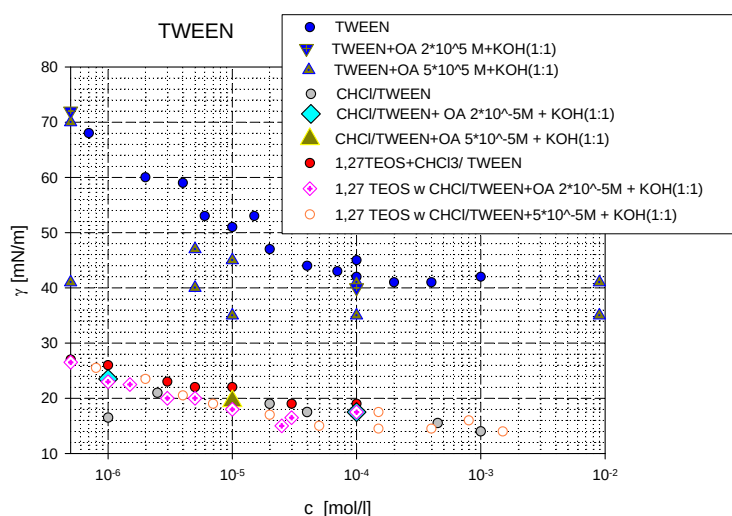
Production of emulsion in a system chloroform+TEOS/water using traditional method and membrane emulsification process

(doc. dr hab. Piotr Warszyński, dr Lilianna Szyk-Warszyńska, dr hab. Maria Zembala, dr Grażyna Para, mgr Marta Kolasińska, mgr Anna Trybała, mgr Krzysztof Szczepanowicz)
Projekt badawczy EU 6th FP NMP4-CT-2003-001428 NANOCAPS (STREP) [2004-2007]

Głównym celem projektu “NANOCAPS” jest rozwinięcie nowych technologii opartych na mikro-enkapsulacji, mających na celu rozwiązanie problemów kontrolowanego transportu i uwalniania związków aktywnych poprzez wytworzenie nowych nano-materiałów oraz pokryć nano-kompozytowych. Jedną z możliwych technik tworzenia nano- lub mikrokapsulek o ciekłym rdzeniu jest emulsyfikacja metodą tradycyjną lub membranową, przy czym czynnik aktywny podlegający enkapsulacji znajduje się w fazie dyspergowanej. Powierzchnie kropelek mikroemulsji są następnie modyfikowane poprzez powierzchniową polimeryzację lub też adsorpcję polielektrolitów metodą layer-by-layer. W okresie sprawozdawczym zastosowaliśmy technikę analizy kształtu wiszącej kropli do oceny optymalnych warunków tworzenia emulsji za pomocą metody tradycyjnej i przez emulsyfikację membranową w układzie chloroform+TEOS – roztwory wodne surfaktantów. Mikrokapsułki zawierające TEOS mogą zostać użyte jako środki antykorozyjne dla powłok cynkowych. Wykonano pomiary napięć międzyfazowych dla kilku typów układów: emulsja chloroformu w roztworze PAH lub PSS stabilizowana przez SDS, emulsja stabilizowana przez DTAB w roztworze PSS, emulsja chloroformu zawierającego TEOS stabilizowana przez TWEEN80 i kwas oleinowy lub SDS. Wyniki pomiarów dla chloroformu

zawierającego TEOS wskazują, że zawartość do 20% wagowych TEOS w chloroformie praktycznie nie wpływa na wartość napięć międzyfazowych układu chloroform/woda i chloroform/wodny roztwór surfaktantu (TWEEN80, SDS). Na podstawie pomiarów napięć powierzchniowych roztworów kwasu oleinowego stwierdzono, że dla niskich stężeń tego kwasu ($< 5 \times 10^{-5}$ M w obecności KOH w proporcji 1:1) występuje on w postaci dysocjowanej soli. Dla wyższych stężeń na powierzchni adsorbowana jest głównie forma niezdisocjowana. Dlatego też w celu modyfikacji ładunku powierzchniowego emulsji chloroform+TEOS użyto kwasu oleinowego o stężeniu nie przekraczającym 5×10^{-5} M. Dodatek kwasu o takim stężeniu nie wpływa na wartość napięcia międzyfazowego chloroform+TEOS/TWEEN80, a otrzymane emulsje mają stabilny ładunek dodatni (zeta potencjał -30 mV). Przeprowadzone zostały wstępne badania procesu tworzenia emulsji metodą emulsyfikacji membranowej.

W 2006 kontynuowano prace nad innymi zadaniami badawczymi projektu NANOCAPS przedstawionymi w poprzednich raportach.



Rys. 1. Izotermy napięć powierzchniowych TWEEN80 z dodatkiem kwasu oleinowego oraz napięć międzyfazowych w układzie chloroform+TEOS/TWEEN80+kwas oleinowy

6. Global Climate Change Impact on Built Heritage and Cultural Landscapes

*(doc. dr hab. Roman Kozłowski, dr Łukasz Bratasz,
dr Antonina Kozłowska, mgr Sławomir Jakiela)*

Projekt badawczy EU 6th FP SSP1-CT-2003-501837 NOAH'S ARK
(STREP) [2004-2008]



Celem projektu jest określenie parametrów i zmian meteorologicznych, które w sposób krytyczny w okresie najbliższych 100 lat wpłyną na materialne środowisko zabytkowe, oraz opracowanie i upowszechnienie strategii ograniczania płynących zagrożeń. Głównym zadaniem badawczym w okresie sprawozdawczym było zakończenie prac nad opracowaniem nowych, bardziej doskonałych wskaźników zagrożeń materiałów zabytkowych – drewna i piaskowców o spoiwie ilastym – wynikających z oddziaływania z wodą i parą wodną w warunkach dynamicznych, odpowiadających ekstremalnym zjawiskom klimatycznym, takim jak intensywne opady, burze, powodzie i upały.

Pomiary laboratoryjne dyfuzji pary wodnej w drewnie, jego zmian wymiarowych i parametrów wytrzymałości mechanicznej oraz modelowanie teoretyczne doprowadziło do wyznaczenia mapy krytycznych fluktuacji wilgotności względnej powietrza, w których następuje zagrożenie zniszczeniem drewnianego cylindra, stanowiącego przybliżenie rzeźby drewnianej. Opracowane mapy wskazały, że dobowe wahania wilgotności względnej przekraczające 30% powodują znaczące zagrożenie obiektów. Stąd, roczną liczbę takich wahań przyjęto jako wskaźnik zagrożenia obiektów drewnianych uszkodzeniami mechanicznymi.

Z kolei głównym mechanizmem niszczenia piaskowców są cykle pęcznienia i skurczu spoiwa ilastego wywołane przez kolejne epizody nawilżania i wysychania. Ograniczenie zmian wymiarowych, głównie na skutek gradientu zawartości wilgoci w przekroju kamienia i zróżnicowanej zmiany wymiarowej poszczególnych warstw, powoduje powstanie sił ścinania prowadzących do łuszczenia i dezintegracji warstwy zewnętrznej. Pomiary intensywności niszczenia kamienia metodą monitorowania emisji akustycznej pozwoliły na wyznaczenie krytycznej liczby cykli nawilżania/wysychania prowadzących do całkowitego zniszczenia materiału. Jako wskaźnik zagrożenia piaskowców o spoiwie ilastym przyjęto grubość warstwy zewnętrznej, w której - w określonym czasie - zaszła taka krytyczna ilość cykli.

Na podstawie opracowanych wskaźników zagrożenia zostały sporządzone mapy ewolucji zagrożeń drewna i piaskowców o spoiwie ilastym w ciągu najbliższych 100 lat. Ze względu na nasilenie gwałtownych zjawisk klimatycznych pokazały one znaczący wzrost zagrożeń drewna fluktuacjami wilgotności na terenie całej Europy. Z kolei ze względu na ocieplenie klimatu zagrożenie drewna przez wzrost grzybów degradujących drewno oraz zagrożenie piaskowców opadami wzrosną w Europie północnej i wschodniej, a zagrożenia te zmniejszą się w bardziej suchych warunkach Europy Południowej.

7. Co-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe

(prof. Vicente Cortés Corberán, doc. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski)
Projekt EU 6th FP NMP2-CT-2004-505834 CONCORDE (CA)
[2004-2006]



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN jest wykonawcą projektu Unii Europejskiej, przewidzianego do realizacji w czasie 27 miesięcy (2004-2006).

W 2006 roku, w czasie ostatnich pięciu miesięcy projektu, odbyły się dwie konferencje w Tesalonikach i Sewilli, oraz warsztaty w Krakowie. Prof. B. Grzybowska-Świerkosz i doc. B. Sulikowski wzięli udział w posiedzeniach Komitetu Wykonawczego w Tesalonikach w dniach 24, 25 i 28 stycznia 2006. Omówiono bieżące zagadnienia, a zwłaszcza sposób przygotowania i zakres tzw. *Białej Księgi* projektu CONCORDE. W późniejszym okresie przekazano organizatorom korektę szkicu *Białej Księgi* oraz niezbędne informacje do ostatecznej redakcji dokumentu. Biała Księga została wydrukowana przed konferencją w Sewilli i rozproszona wśród uczestników. Ostatnie posiedzenie Komitetu Wykonawczego, w którym wzięł udział doc. B. Sulikowski, odbyło się w dniach 16 i 19 maja 2006 roku w Sewilli. Na spotkaniu podsumowano przebieg projektu.

W dniach 26-28 stycznia 2006 r. odbyła się w Tesalonikach 2. *Konferencja CONCORDE* pod hasłem "Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis". Prof. B. Grzybowska była członkiem *Advisory Board*, a doc. B. Sulikowski był członkiem Komitetu Naukowego 2. Konferencji CONCORDE w Tesalonikach. W czasie obrad ogłoszono 10 referatów plenarnych i kilkadziesiąt komunikatów ustnych. Z ramienia IKiFP PAN w konferencji wzięły udział następujące osoby: B. Grzybowska-Świerkosz, U. Filek, Ł. Mokrzycki, K. Samson i B. Sulikowski. Pani K. Samson wygłosiła komunikat ustny "VO_x Species in Si-Beta Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", autorów: S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson. Ponadto odbyła się sesja posterowa, na której zaprezentowano 29 posterów, w tym 3 postery z IKiFP PAN.

W dniach 17-19 maja 2006 odbyła się w Sewilli 3. *Europejska Konferencja CONCORDE* na temat "Catalytic Oxides Research and Development in Europe: Present and Future". B. Sulikowski był członkiem *Komitetów Naukowego i Organizacyjnego*. Było to ostatnie spotkanie uczestników projektu, podsumowujące jego przebieg i koncentrujące się na przeszłości i przyszłości badań w zakresie katalizatorów tlenkowych. W 3. *Konferencji CONCORDE* wzięły udział 130 osoby, z tego z IKiFP PAN: U. Filek, P. Hejduk, A. Klisińska, B. Sulikowski i R. Tokarz-Sobieraj. Wygłoszono 2 komunikaty ustne: - "Oxygen Activation at Molybdenum Hetero- and Homo-Catalyst – DFT Cluster Model Study", R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko
- "In situ Spectroscopic Studies of Catalysts Containing Vanadia Species Supported on Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃", U. Filek, A. Brückner, B. Sulikowski. Ponadto z IKiFP PAN zaprezentowano 3 postery.

W dniach 24-25 lutego 2006 zorganizowano w IKiFP PAN 4th CONCORDE Workshop "New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts", w którym wzięło udział 37 osób, w tym z Polski 21. Podczas warsztatów ogłoszono 7 wykładów na zaproszenie oraz zorganizowano sesję posterową z 12 posterami. Postery zaprezentowano w postaci krótkich wystąpień ustnych typu *flash oral*.

8. ERA-NET for Applied Catalysis in Europe



(prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska)

Projekt EU 6th FP ERAC 011784 ACENET (CA) [2004-2008]

Projekt ACENET jest projektem typu ERA-NET, który ma na celu współpracę i koordynację działań związanych z badaniami, które są podejmowane na poziomie krajowym i regionalnym przez kraje członkowskie UE i kraje stowarzyszone. W projekcie, oprócz Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN oraz bierze udział 10 partnerów z 9 krajów: Netherlands Organisation for Scientific Research, Holandia; Bundesministerium fuer Bildung und Forschung, Niemcy; Centre National de la Recherche Scientifique, Francja; Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Polska; Fundacao para a Ciencia e a Tecnologia, Portugalia; Ministero dell'Istruzione della Universita e della Ricerca i Consorzio Reattivita e Catalisi, Włochy; General Secretariat for Research & Technology, Ministry of Development, Grecja; Ministerio de Educacion y Tecnologia, Hiszpania; Forschungszentrum Juelich GmbH, Niemcy; Engineering and Physical Sciences Research Council, Anglia.

Rok 2006 był czasem bardzo intensywnych prac grupy roboczej zajmującej się przygotowaniem wspólnego konkursu projektów badawczych w dziedzinie katalizy stosowanej, który obejmie obszary priorytetowe zdefiniowane w strategicznej agendzie badawczej Platformy Technologicznej Zrównoważonej Chemii. Prace koncentrowały się na stworzeniu i dopracowaniu wspólnych mechanizmów zarządzania konkursem i projektami badawczymi. Po przeanalizowaniu praw, obowiązków, procedur decyzyjnych i sposobów pracy wszystkich uczestników oraz zidentyfikowaniu różnic w narodowych strategiach zarządzania projektami badawczymi wynikającymi z narodowych przepisów prawnych, rozpoczęto proces przygotowania i uzgodnienia tematu wspólnego konkursu. Postanowiono, iż temat konkursu będzie zgodny nie tylko z obszarami priorytetowymi zdefiniowanymi w strategicznej agendzie badawczej europejskiej Platformy Technologicznej Zrównoważonej Chemii, ale również z celami uznanymi za kluczowe w długofalowych założeniach polityk naukowych poszczególnych państw – Partnerów Projektu. Zidentyfikowaniu tych obszarów, jak również możliwości szerszej współpracy służyły dwa seminaria z udziałem zarówno członków grupy jak i zaproszonych ekspertów. Celem seminariów było zidentyfikowanie możliwości łączenia narodowych programów w dziedzinie katalizy stosowanej, ich części, bądź projektów strategicznych na płaszczyźnie europejskiej w celu pogłębienia wzajemnej współpracy. Po zweryfikowaniu wszystkich dostępnych informacji zostały uzgodnione i zatwierdzone wspólne zasady zarządzania konkursem, a jego temat został określony jako "Innovative, sustainable catalytic processes with better energy and carbon efficiency".

Bardzo ważnym aspektem projektu ACENET jest stworzenie ram dla Wspólnego Programu Szkoleń i Edukacji w zakresie katalizy stosowanej. Główną część programu edukacyjnego stanowi Zintegrowany Kurs Katalizy, którego obowiązkowy program naukowy został opracowany przez ekspertów ACENET-u. Kurs, prowadzony w języku angielskim, może być organizowany na różne sposoby w różnych krajach (np. stacjonarny w ciągu tygodnia, lub w ramach cyklu jednodniowych szkoleń rozłożonych na cały semestr). Pierwsze Zintegrowane Kursy pilotażowe odbyły się we Francji i w Portugalii, a w roku 2007 kurs zostanie zorganizowany także w Polsce. W przyszłości planuje się ponadto szkolenia w ramach Edukacyjnego Centrum Doskonałości w Katalizie, na które zostaną wytypowani najlepsi uczestnicy kursów zintegrowanych z różnych krajów. Organizowane będą także szkoły w dziedzinie katalizy stosowanej (pierwsza w 2007) i kursy Ustawicznego Szkolenia Zawodowego (wg doświadczeń brytyjskich - pilotażowy kurs odbył się w 2005, kolejny organizowany jest w 2007).

9. Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production



(prof. dr hab. Małgorzata Witko)

Projekt EU 6th FP NMP2-011730-2 IDECAT (NoE) [2005-2009]

Projekt IDECAT jest projektem typu Sieć Doskonałości (Network of Excellence), który ma na celu wzmocnienie badań w dziedzinie katalizy przez stworzenie ram dla badań, know-how i edukacji pomiędzy różnymi środowiskami katalitycznymi (kataliza heterogeniczna, homogeniczna i biokataliza). Potwierdzeniem osiągnięcia tego celu będzie osiągnięcie trwałej integracji pomiędzy najważniejszymi instytucjami europejskimi działającymi w tej dziedzinie. Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN jest jednym z 17 partnerów projektu koordynowanego przez Departament Chemii Przemysłowej i Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu w Mesynie we Włoszech. Partnerami projektu jest 37 laboratoriów z 17 instytucji: Consorzio Interuniversitario per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, Włochy; Ghent University, Belgia; Katholieke University Leuven, Belgia; J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czechy; Helsinki University of Technology, Finlandia; Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Francja; Max-Planck-Gesellschaft, Niemcy; Leibnitz Institute of Organic Catalysis, Niemcy; Technische University Munchen, Niemcy; Consiglio Nazionale delle Ricerche, Włochy; NRSC-Catalysis, Holandia; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, Polska; Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Hiszpania; Stockholm University, Szwecja; University St. Andrews, Anglia; University of Southampton, Anglia; Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Szwajcaria. Projekt rozpoczął się 01. 04. 2005 i będzie trwał do 31. 03. 2010.

Projekt dzieli się na 4 grupy zadań: Wspólny Program Integracji, Wspólny Program Badań, Wspólny Program Rozpowszechniania Wiedzy i Zarządzanie, w ramach których funkcjonuje 13 Pakietów Zadań.

W ramach Wspólnego Programu Integracji zdecydowana większość prac w 2006 skupiała się na uzgodnieniu struktury prawnej i ram organizacyjnych dla przyszłego wirtualnego Europejskiego Instytutu Badawczego w dziedzinie katalizy. Ponadto zostały stworzone narzędzia Internetowe mające służyć integracji zespołów biorących udział w projekcie oraz lepszemu i bardziej efektywnemu przepływowi informacji pomiędzy jego uczestnikami. Narzędzia te są stopniowo rozbudowywane i udoskonalane. Tą częścią Wspólnego Programu Integracji kieruje IKiFP PAN. W ramach Programu podjęte zostały również działania mające na celu stworzenie i ulepszenie warunków dla większej aktywizacji kobiet w nauce.

W ramach Wspólnego Programu badań zostały zawiązane międzynarodowe współprace badawcze w obszarach wszystkich czterech wyodrębnionych zadań badawczych, tj.: 1) tworzenie i udoskonalenie nanoobjektów oraz nanoorganizacja, 2) tworzenie i projektowanie nowych wielofunkcyjnych, nanostrukturalnych materiałów, 3) wypełnianie luki w multidyscyplinarnych strategiach badawczych, 4) procesy ochrony środowiska i zrównowazona energia i produkcja. Ze względu na fakt, iż powyższe zadania są ściśle powiązane z tematyką badawczą podejmowaną przez kilka zespołów Instytutu, zespoły te podjęły udane próby nawiązania kontaktów i ustanowienia współpracy naukowej z innymi Partnerami Projektu.

Wspólny Program Rozpowszechniania Wiedzy zakłada dwa kierunki działań. Pierwszy dotyczy nowych form kształcenia takich jak e-learning, czy międzyinstytucjonalne studia doktoranckie. Drugi przewiduje upowszechnianie wiedzy o katalizie społeczeństwu. W ramach tego drugiego aspektu działalności IKiFP PAN aktywnie brał udział w organizowanym w Krakowie Festiwalu Nauki oraz zorganizował Dzień Otwarty dla promocji nauki wśród młodzieży.

10. Sensor System for Detection of Harmful Environments for Pipe Organ



(dr Łukasz Bratasz, doc. dr hab. Roman Kozłowski, mgr Sławomir Jakiela, dr Antonina Kozłowska, doc. dr hab. Zbigniew Ranachowski, dr Krzysztof Dzierżęga, mgr Łukasz Lasyk, mgr Jacek Olesiak)
EC 6th FP SSP-4 SSPI-CT-2004-022695 SENSORGAN (STREP) [2006-2008]

Mijający rok był pierwszym z trzech lat zaplanowanych na realizację projektu poświęconego rozwojowi systemu czujników do wykrywania szkodliwych warunków dla instrumentów organowych. Główne zadania badawcze instytutu w omawianym projekcie są podzielone na pakiety, z czego prace nad dwoma pierwszymi rozpoczęły się w 2006.

Pierwszy z nich ma na celu stworzenie prostego i ekonomicznego czujnika emisji akustycznej (AE) dającego możliwość monitorowania pękania drewnianych części instrumentów organowych i innych drewnianych dzieł sztuki. Realizacja tego celu wymagała:

- zebrania informacji o istotnych parametrach AE generowanej w trakcie epizodów pękania drewna takich jak: pasmo częstotliwościowe, parametr tłumienia, prędkości fali dźwiękowej wzdłuż kierunków anatomicznych drewna, amplituda i energia AE,
- wyznaczenia najważniejszych parametrów mechanicznych drewna używanego w instrumentach organowych,
- znalezienia korelacji między AE a parametrami mechanicznymi drewna,
- wyznaczenia najlepszego deskryptora pękania drewna mierzonego przy użyciu AE,
- znalezienia korelacji między wybranym deskryptorem a funkcją zniszczenia,
- adaptacji metody AE do pomiarów w obiektach zabytkowych,
- określenia parametrów tła AE towarzyszącemu normalnemu użytkowaniu instrumentów organowych,
- opracowania układu elektronicznego automatycznie przetwarzającego sygnał na funkcje zniszczenia,
- opracowania założeń czujnika AE wraz z układem akwizycji danych.

W pakiecie drugim IKiFP PAN jest odpowiedzialny za pomiar i analizę sytuacji mikroklimatycznej w obiekcie referencyjnym – kościele w Olsztynie - pozwalającą na określenie wartości progowych fluktuacji mikroklimatu, których przekroczenie może spowodować niszczenia zabytkowych instrumentów.

Wszystkie ze spoczywających na IKiFP PAN zadań zostały wykonane i przystąpiono do wykonania zadań przewidzianych na rok 2007.

Rys. 1. Jedne z najstarszy organów w Polsce powstałych ok. 1611 w Olsztynie, będące zarazem obiektem referencyjnym projektu SensOrgan.



INNE PROJEKTY BADAWCZE UE

1. Katalityczne oczyszczanie gazów z chlorowcopochodnych węglowodorów

(dr Tadeusz Machej, prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska, mgr Janusz Janas, mgr inż. Robert Janik, dr Halina Piekarska-Sadowska, mgr inż. Wojciech Włodarczyk)
Projekt badawczy EU EUREKA E! 3454 CHLORCAT [2005-2006]

Celem projektu jest opracowanie technologii otrzymywania katalizatora do pełnego utleniania chlorowcopochodnych węglowodorów. Katalizator został opracowany w IKiFP PAN w skali laboratoryjnej. Metoda jego preparatyki jest przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych (P-362181 i P-362182). Pallad stanowiący aktywny składnik katalizatora jest osadzany na powierzchni naturalnego montmoryllonitu modyfikowanego tytanem.

Do testów laboratoryjnych stosowano katalizatory oznaczone skrótem PdTi-mt przygotowane z montmorylloniu modyfikowanego tytanem, na który drogą impregnacji roztworem azotanu palladu wprowadzano pallad w ilości 0,4 % wag. Po suszeniu w temperaturze 373 K preparaty prażono w temperaturze 773 K.

Testy katalityczne prowadzono w reaktorze przepływowym. Reakcją testową było utlenianie 1,2-dichloroetanu (DCE), którego stężenie w powietrzu wynosiło 3 g/Nm³. Obciążenie katalizatora wynosiło 10.000 godz.⁻¹. Stężenie 1,2-DCE na wlocie i wylocie reaktora określano metodą chromatografii gazowej, natomiast stężenie Cl₂ i HCl określano metodami fizykochemicznymi (jodometryczna i potencjometryczna).

Z przeprowadzonych badań wynika, że konwersja DCE na katalizatorach PdTi-mt jest całkowita w temperaturach niższych niż 400°C, co świadczy o tym, że badane katalizatory są bardziej aktywne niż powszechnie stosowane katalizatory palladowe, w których jako nośniki stosowane są tlenki glinu i/lub krzemu.

Zaobserwowano interesujące zjawisko zależności aktywności i selektywności badanego katalizatora od położenia chloru w DCE. Całkowitą konwersję 1,1-dichloroetanu obserwuje się w temperaturze o 100°C niższej niż w przypadku 1,2-DCE.

Z kolei zależność selektywności do produktu pożądanego (HCl) od położenia atomów chloru w DCE jest odwrotna, znacznie wyższa w przypadku 1,2-DCE. W niższych temperaturach w obu przypadkach obserwuje się produkt pośredni (CH₃Cl).

W przypadku spalania (pełnego utleniania) związków organicznych zawierających chlor istnieje niebezpieczeństwo powstawania dioksyn, uznawanych za substancje bardzo szkodliwe dla zdrowia. Dla sprawdzenia, czy dioksyne (PCDD-polichlorowane dibenzodioksyne) nie tworzą się w procesie katalitycznym, wykonano badania na obecność dioksyn w gazach odlotowych z reaktora, w którym na badanym katalizatorze PdTi-mt zachodził proces spalania mieszniny chlorobenzenu i tróchloroetyleny (TCE). Analizę wykonywano zgodnie z procedurą ujętą w normie PN-EN 1948, obejmująca etap poboru prób, przygotowania próbek do analizy oraz oznaczenie i analizę wyników. Analizę dioksyn prowadzono techniką chromatografii gazowej w połączeniu ze spektroskopią masową.

Badania wykazały, że zawartość dioksyn, wyrażona współczynnikiem toksyczności TEQ, będącym umowną miarą stężenia mieszaniny toksycznych związków zależy od temperatury reakcji. Wartości te dla temperatur 310 i 410°C wynoszą 0,0035 ng/m³, natomiast w temperaturze bliskiej 500°C ilość dioksyn jest ponad 4-krotnie wyższa (0,0154 ng/m³).

Biorąc pod uwagę opisane wyżej wyniki dotyczące konwersji można stwierdzić, że badane katalizatory pozwalają, dzięki swojej wysokiej aktywności, prowadzić proces utleniania chlorowcopochodnych w zakresie temperatur, w którym ilość powstających dioksyn jest niewielka.

PROJEKTY FUNDUSZY STUKTURALNYCH UE

1. Wdrożenie technologii cementu romańskiego do praktycznej konserwacji zabytków

(doc. dr hab. Roman Kozłowski, dr Grzegorz Adamski, dr Łukasz Bratasz,
dr Antonina Kozłowska, dr Dariusz Mucha, mgr inż. Renata Vyskocilova)

Projekt Sektorowego Programu Operacyjnego – Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw,
WKP_1/1.4.1/1/2005/8/8/222/2005/U

Celem projektu jest wprowadzenie do praktyki konserwatorskiej nowych materiałów zgodnych z oryginalnie stosowanymi w okresie XIX i początku XX wieku zaprawami opartymi na cementach romańskich i umożliwienie właściwej konserwacji ogromnego zasobu zabytków architektury miejskiej z tego okresu. Projekt jest realizowany przez konsorcjum utworzone przez przedsiębiorstwo konserwatorskie AC Konserwacja Zabytków Piotrowski, Kosakowski S.J. i IKiFP PAN.

W okresie sprawozdawczym kontynuowano produkcję cementów romańskich o zróżnicowanych właściwościach użytkowych. Zbadano skład fazowy otrzymanych cementów metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz stwierdzono ich jakość na podstawie uprzednio opracowanej metody szybkiej oceny wytrzymałości cementu.

Dla wybranych cementów określono parametry mechaniczne zapraw testowych: czas wiązania przy optymalnej zawartości opóźniacza, wytrzymałość na ściskanie i zginanie, skurcz i zmiany liniowe w wodzie. W zależności od przeznaczenia zapraw określono optymalny skład woda/cement oraz cement/agregat, rodzaj kruszywa i ilość opóźniacza.

Zaprawa do	w/c (mas.)	c/a (obj.)	rodzaj kruszywa	ilość opóźniacza
odlewów	0.65	co najmniej 2:1	do 10 mm; żwirek	0.1-0.3 %
tynków płaskich i elementów ciągnionych	0.6	1:1.5 w warstwie podkładowej 1:1 w warstwie wierzchniej	do 4 mm	0.3-0.5 %
warstw wykończeniowych	>0.65	od 2:1 do czystego spoiwa	> 1 mm	--

Ponadto w minionym okresie zwrócono uwagę na mechanizm hydratacji cementu romańskiego. Zmiany i postęp reakcji hydratacji cementu obserwowano za pomocą metody *in-situ* dyfrakcji rentgenowskiej (*in-situ* XRD) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej/termograwimetrii (DSC/TG). Stwierdzono, że za wczesną wytrzymałość zapraw opartych na cementach romańskich odpowiadają amorficzne aktywne fazy glinianowe (prawdopodobnie C3A), a produktem ich hydratacji są hydraty glinianów wapnia (CAH). W dalszej kolejności za postęp reakcji odpowiada hydratacja belitów (C2S), w wyniku której powstaje amorficzny żel C-S-H, odpowiedzialny za końcowe właściwości mechaniczne zapraw.

Postęp reakcji hydratacji określony na podstawie pomiarów DSC/TG potwierdza wyniki badań *in-situ* XRD. Stwierdzono, że reakcja hydratacji cementu przebiega z największą szybkością w pierwszych minutach po dodaniu wody. Reakcja hydratacji ponownie przyspiesza po około dwóch tygodniach co związane jest z hydratacją belitów i tworzeniem żelu C-S-H.

Zmiany składu cieczy porowej w zaczynach cementów romańskich określone metodą Fratiniego nie potwierdziły hipotezy o szybkiej reakcji puccolanowej odpowiedzialnej za wczesną wytrzymałość zapraw.

2. Centrum Ekspertyz Zanieczyszczeń Środowiska – CEZaŚ

(mgr Janusz Janas)

Projekt Sektorowego Programu Operacyjnego – Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw, WKP_1/1.4.2./2/2005/9/90/294 2006/294/U

Projekt ma na celu utworzenie, w oparciu o doświadczenie pracowników I KiFP PAN, nowoczesną bazę badawczą i pomiarową oraz wymagane prawem procedury, centrum badawcze różnego rodzaju zanieczyszczeń środowiska, posiadającego stosowne akredytacje i referencje POLLAB i PCA

W początkowym etapie opisywanego okresu sprawozdawczego przeważały zadania charakterze administracyjnym oraz formalno-prawnym, mające na celu przygotowanie bazy dla sprawnej obsługi projektu od strony prawnej, administracyjnej i finansowej. Sporządzono i wysłano do zatwierdzenia rozliczne dokumenty dotyczące treści umowy projektu, akty notarialne, podania o dofinansowanie projektu, itp. Zaistniała konieczność dwukrotnego aneksowania Umowy o dofinansowanie projektu, co odbyło się bez zakłóceń.

Zgodnie z harmonogramem realizacji projektu, w okresie sprawozdawczym został dokonany zakup nowoczesnej aparatury analitycznej niezbędnej do dokonywania pomiarów. Zakupiono dotychczas m. in.:

- przenośny chromatograf gazowy Voyager, Photovac, USA
- analizator parametrów przepływu gazów, Testo, Niemcy
- przenośny analizator sumy oparów organicznych MicroFID, Photovac, USA
- zestaw urządzeń do poboru próbek, SKC, USA oraz Zambelli, Włochy
- stacjonarny chromatograf gazowy GC-MS, Thermo Finnigan, USA, ze stacją roboczą.

Dokonano również zakupów materiałów i akcesoriów szklanych oraz standardów EPA i odczynników analitycznych niezbędnych do prowadzenia działalności CEZaŚ.

W toku jest przystosowanie pozyskanego na potrzeby CEZaŚ pomieszczenia do wymogów akredytowanego laboratorium badawczego.

Podjęte zostały również działania na rzecz promocji projektu: złożono zlecenie stworzenia strony internetowej Centrum, zaprojektowano i zlecono wykonanie papieru firmowego oraz naklejek firmowych na potrzeby przyszłej działalności i promocji Centrum.

Zakupiony sprzęt jest bardzo wysokiej jakości, co umożliwi przeprowadzenie stosownych procedur akredytacyjnych tak, aby powstało nowoczesne Centrum Ekspertyz Zanieczyszczeń Środowiska, którego głównym zadaniem będzie wykonywanie wysoce specjalistycznych usług analitycznych dla przedsiębiorstw branży ochrony środowiska, analiz zanieczyszczeń dla jednostek gospodarczych zanieczyszczających środowisko oraz wspomaganie ich przy wprowadzaniu ekologicznych rozwiązań technologicznych.

WSPÓŁPRACA Z INNYMI INSTYTUCJAMI I PRZEMYSŁEM W ROKU 2006

Prace o charakterze aplikacyjnym stanowią ważny aspekt działalności Instytutu. Grupy badawcze Instytutu wykonują szereg ekspertyz naukowych, nadzorują zastosowanie wyników swoich prac badawczych w praktyce, proponują nowe rozwiązania technologiczne.

W szczególności wyróżnić należy dwa kierunki prac aplikacyjnych Instytutu:

- zastosowania metody katalitycznego oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych
- zapobieganie niszczącemu działaniu zanieczyszczeń środowiska na obiekty zabytkowe

1. Katalityczne oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych

Opracowana w Instytucie unikatowa metoda "Swingtherm" wykorzystująca rewersyjne reaktory katalityczne do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych wymaga stałych prac nad rozwojem poziomu technicznego oraz rozszerzeniem gamy jego zastosowań.

Prace te ukierunkowane są na:

- rozwój zastosowań, dobór katalizatorów i warunków reakcji dla konkretnych instalacji przemysłowych (rodzaj zanieczyszczeń, skład ilościowy, wielkość emisji), z których usuwane mają być zanieczyszczenia gazowe. Prace te wykonywane są m.in. w ramach działalności statutowej Instytutu i grantów KBN.
- projektowanie i rozwój instalacji rewersyjnych reaktorów katalitycznych dla różnych wielkości instalacji przemysłowych i zastosowań.

Prowadzona jest ścisła współpraca z przedsiębiorstwami, którym udzielono licencji na produkcję i stosowanie instalacji opartych o metodę "Swingtherm". Współpraca ukierunkowana jest na prace rozwojowe nad wdrożeniami nowych instalacji i nadzór autorski nad eksploatowanymi urządzeniami (badania sprawności reaktorów rewersyjnych i aktywności katalizatorów stosowanych w pracujących instalacjach katalitycznych).

W roku 2006 przeprowadzono szereg badań i ekspertyz dla różnych podmiotów gospodarczych, w których Instytut rozwiązuje problemy związane z oczyszczaniem gazów produkcyjnych emitowanych do atmosfery, m.in.:

- dla Drukarni BAAD Sp. z o.o. w Nowym Sączu wykonano opinię nt. nowej technologii zgodnej z instrukcją SPO-WKP 2.2.1. w sprawie dofinansowania inwestycji z funduszy UE
- dla ICN Polfa S.A. w Rzeszowie wykonano badanie sprawności dopalacza katalitycznego Wanda 6.0 oraz aktywności katalizatora
- dla firmy ISPOL Sp. z o.o. w Kielcach wykonano pomiary emisji z dwu emiterów po dopalaczu katalitycznym
- dla Przedsiębiorstwa Produkcji Katalizatorów "Lindo-Gobex" w Gorzowie Wielkopolskim wykonano analizę składu chemicznego zawieszin stosowanych jako wash-coat do przygotowania katalizatorów oraz badania próbek katalizatorów w reakcji redukcji tlenków azotu

Prace te prowadzone są w ścisłej współpracy ze Spółką z o.o. "Katalizator" w Krakowie, która jest m.in. producentem opracowywanych przez Instytut katalizatorów (w skali przemysłowej) dla potrzeb produkowanych i eksploatowanych instalacji oczyszczających.

2. Zapobieganie niszczącemu działaniu zanieczyszczeń środowiska na obiekty zabytkowe

Instytut zyskał wysoką renomę w środowiskach konserwatorskich w związku z pracami grupy doc. R. Kozłowskiego nad wyjaśnieniem fizykochemii mechanizmów zjawisk powodujących zniszczenia obiektów zabytkowych przez zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Badania te prowadzone są w ramach prac statutowych Instytutu, kilku projektów Unii Europejskiej oraz na zlecenia instytucji ochrony zabytków.

W 2006 roku kontynuowano prace m.in. nad następującymi ekspertyzami:

- analiza mikroklimatu grotu Św. Pawła w Efezie i opracowanie koncepcji ograniczenia kondensacji wody na znajdujących się w jej wnętrzach wczesnochrześcijańskich freskach (ekspertyza na rzecz Austriackiej Misji Archeologicznej w Efezie).
- diagnoza przyczyn uszkodzeń mechanicznych zabytkowej skrzyni z laki japońskiej, tzw. 'Mazarin chest' ze zbiorów Muzeum Wiktorii i Alberta w Londynie (ekspertyza na rzecz Muzeum w ramach wieloletniego programu badań i konserwacji skrzyni).

3. Inne opracowania i badania

- badania właściwości fizykochemicznych próbek przemysłowych tlenków molibdenu dla ChemieMetall GmbH w Bitterfeld
- pomiary mikrokalorymetryczne sorpcji 1-heptanu na próbkach węgla aktywnego i węgla kamiennego dla Wydziału Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
- badania techniką AFM i STM powierzchni próbek ceramicznych dla Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
- badania techniką AFM i STM powierzchni próbek polimerowych dla Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie
- synteza próbek lateksów polistyrenowych o ściśle zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych dla Instytutu Biotechnologii Surowic i Szczepionek S.A. w Krakowie
- badania właściwości fizykochemicznych układów koloidalnych i biokoloidalnych z użyciem Zetasizera dla Zakładu Biofizyki Politechniki Łódzkiej
- badania właściwości fizykochemicznych układów koloidalnych i biokoloidalnych z użyciem Zetasizera dla Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

DOROBK NAUKOWY INSTYTUTU W ROKU 2006

PRACE OGŁOSZONE DRUKIEM

KSIĄŻKI I PODRĘCZNIKI

1. Z. Adamczyk "Particles at Interfaces. 9 - Interactions, Deposition, Structure", Academic Press-Elsevier, New York 2006, pp.743 [ISBN 0-12-370541-X]
2. A. Bielański "Podstawy chemii nieorganicznej (Fundamentals of Inorganic Chemistry)", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, wydanie V, 3. dodruk 2006 [ISBN 83-01-13815-7]
3. D. Camuffo, E. Pagan, H. Schellen, D. Limpens-Neilen, R. Kozłowski, Ł. Bratasz, S. Rissanen, R. Van Grieken, Z. Spolnik, L. Bencs, J. Zajączkowska-Kłoda, P. Kłoda, M. Kozarzewski, M. Podogrodzki, G. Santi, K. Chmielewski, T. Jute, A. Haugen, T. Olstad, D. Mohanu, B. Skingley, C. Sáiz-Jiménez "Church Heating and the Preservation of the Cultural Heritage. Guide to the Analysis of the Pros and Cons of Various Heating Systems", (ed. D. Camuffo), Electa, Milano 2006 [ISBN 88-370-5035-6]
4. P. Nowak "Właściwości krystalochemiczne i struktura elektronowa a mechanizm utleniania siarczków metali" I KiFP PAN, Kraków 2006, pp.153 [ISBN 83-920331-9-1]
5. J. Słoczyński "Adsorpcja i kataliza. Skrypt dla studentów Międzynarodowego Studium Doktoranckiego", (ed. R. Grabowski), I KiFP PAN, Kraków 2006, pp.48 [ISBN 83-60514-01-1]
6. M. Szaleniec "Ethylbenzene Dehydrogenase - Biocatalytic Oxidation of Alkylaromatic and Alkylheteroaromatic Compounds", ICSC PAS, Kraków 2006, pp.237 [ISBN 83-60514-03-8]

PRACE PRZEGLĄDOWE I ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH

1. Z. Adamczyk "Adsorption of Particles: Theory", in: "Encyclopedia of Surface and Colloid Science", (ed. P. Somasundaran), Taylor & Francis, New York 2006, p.575-591 [ISBN 0-8493-9615-8]
2. Z. Adamczyk, M. Zembala, K. Jaszczółt, A. Michna, J. Barbasz "Particle Deposition as a Tool for Studying Hetero-Interactions", in: "Colloid Stability. Vol..2. The Role of Surface Forces", (ed. T. F. Tadros), Wiley-VCH, Weinheim 2006, pp 247-311, [ISBN: 3-527-31503-9]
3. R. Grabowski "Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes on Oxide Catalysts", Catal. Rev. Sci. Eng., 48 (2006) 199-268

4. N. Kallay, T. Preocanin, W. Rudziński, S. Zalac "Enthalpy of Charging Processes at Metal Oxide-Liquid Interfaces", in: "Encyclopedia of Surface and Colloid Science", (ed. P. Somasundaran), Taylor & Francis, New York 2006, p.2475-2485 [ISBN 0-8493-9615-8]
5. P. Nowak "Surface Stoichiometry of Lead Sulfide and the Sorption of Xanthates", in: "Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII", ECS Transactions, Vol. 2, No. 3, (ed. F. M. Doyle et al.), The Electrochemical Society, Pennington 2006, p.83-94 [ISBN 1-56677-440-3]
6. G. Para, E. Jarek, P. Warszyński "The Hofmeister Effect in Adsorption of Cationic Surfactants – Theoretical Description and Experimental Results", Adv.Colloid Interface Sci.,122 (2006) 39-55
7. P. E. M. Siegbahn, T. Borowski "Modeling Enzymatic Reactions Involving Transition Metals", Account Chem. Res., 39 (2006) 729-738

ARTYKUŁY W CZASOPISMACH O CYRKULACJI MIĘDZYNARODOWEJ

1. Z. Adamczyk, A. Bratek, B. Jachimska, T. Jasiński, P. Warszyński "Structure of Poly(acrylic)acid in Electrolyte Solutions Determined from Simulations and Viscosity Measurements", J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 22426-22435
2. Z. Adamczyk, M. Zembala, A. Michna "Polyelectrolyte Adsorption Layers Studied by Streaming Potential and Particle Deposition", J. Colloid Interface Sci., 303 (2006) 353-364
3. A. Bassan, T. Borowski, C. J. Schofield, P. E. M. Siegbahn "Ethylene Biosynthesis by 1-Aminocyclopropane-1-Carboxylic Acid Oxidase: A DFT Study", Chem. - Eur. J., 12 (2006) 8835-8846
4. T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. M. Serwicka "Synthesis, Characterisation and Anion Exchange Properties of Copper, Magnesium, Zinc and Nickel Hydroxy Nitrates", J. Solid State Chem., 179 (2006) 49-55
5. T. Borowski, A. Bassan, P. E. M. Siegbahn "DFT Study of the Uncatalyzed Dioxygenation of Acireductone", J. Mol. Struct. Theochem., 772 (2006) 89-92
6. T. Borowski, E. Broclawik, C. J. Schofield, P. E. M. Siegbahn "Epimerization and Desaturation by Carbapenem Synthase (CarC). A Hybrid DFT Study", J. Comput. Chem., 27 (2006) 740-748
7. T. Borowski, P. E. M. Siegbahn "Mechanism for Catechol Ring-Cleavage by Non-Heme Iron Intradiol Dioxygenases. A Hybrid DFT Study", J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 12941-12953
8. D. V. Braznik, Yu. P. Zaicev, I. V. Bacherikova, V. A. Zazhigalov, A. Kowal "Oxidation of Hydrogen Sulfide on Vanadium-containing Carbon Catalysts", Reports National Acad. Sci. Ukraine, 1 (2006) 135-140

9. E. Broclawik, A. Góra, P. Liguziński, P. Petelenz, H. A. Witek "Quantum Chemical Modeling of Electrochromism of Tungsten Oxide Films", *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 054709
10. E. Broclawik, P. Rejmak, P. Kozyra, J. Datka "DFT Quantum Chemical Modeling of the Interaction of Alkenes with Cu^+ Sites in Zeolites", *Catal. Today*, 114 (2006) 162-168
11. E. Broclawik, A. R. Shaikh, Q. Pei, K. Chiba, Y. Sasaki, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, K. Akutsu, M. Hirota, M. Kitada, H. Hirata, A. Miyamoto "Model First Principles Molecular Dynamics Study on the Fate of Vibrationally Excited States in Liquid Water" *Mol. Phys.*, 104 (2006): 2093-2100
12. Y. Corvis, W. Barzyk, G. Brezesinski, N. Mrabet, M. Badis, S. Hecht, E. Rogalska "Interactions of a Fungistatic Antibiotic, Griseofulvin, with Phospholipid Monolayers Used as Models of Biological Membranes", *Langmuir*, 22 (2006) 7701-7711
13. M. Derewiński, P. Sarv, A. Mifsud "Thermal Stability and Siting of Aluminum in Isostructural ZSM-22 and Theta-1 Zeolites", *Catal. Today*, 114 (2006) 197-204
14. A. Drelinkiewicz, A. Waksmundzka-Góra "Investigation of 2-Ethylanthraquinone Degradation on Palladium Catalysts", *J. Mol. Catal. A*, 246 (2006) 167-175
15. A. Drelinkiewicz, A. Waksmundzka-Góra "Hydrogenation of 2-Ethyl-9,10-anthraquinone on Pd/SiO₂ Catalysts. The Role of Humidity in the Transformation of Hydroquinone Form", *J. Mol. Catal. A*, 258 (2006) 1-9
16. R. Dula, A. Mrzygłód, E. M. Serwicka, R. Janik, T. Machej "Manganese Oxides Deposited on Mg-Al. Hydrotalcite-derived Supports for the Total Oxidation of Toluene", *Polish J. Environ. Stud.*, 15(6A) (2006) 37-40
17. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "Oxidative Dehydrogenation of Propane on VSi β Catalysts", *Catal. Today*, 114 (2006) 237-241
18. Th. Fickenscher, S. Rayaprol, R. Pöttgen, J. von Appen, R. Dronskowski, K. Łątka, J. Gurgul "Chemical Bonding, Magnetic and Spectroscopic Properties of GdRu₂SiC", *Zeit. anorg. allgem. Chemie*, 632 (2006) 2114
19. V. Georgiev, T. Borowski, P. E. M. Siegbahn "Theoretical Study of the Catalytic Reaction Mechanism of MndD", *J. Biol. Inorg. Chem.*, 11 (2006) 571-585
20. A. Góra, D. A. Pacheco Tanaka, F. Mizukami, T. M. Suzuki "Lower Temperature Dehydrogenation of Methylcyclohexane by Membrane-assisted Equilibrium Shift", *Chem. Lett.*, 12 (2006) 1372-1373
21. R. Grabowski "Kinetics of the Propane Oxidative Dehydrogenation on Vanadia/Ceria and Vanadia/Ceria Doped by Potassium Catalysts", *Polish. J. Chem.*, 80 (2006) 791-804

22. B. Grzybowska-Świerkosz "Nano-Au/Oxide Support Catalysts in Oxidation Reactions: Provenance of Active Oxygen Species", *Catal. Today*, 112 (2006) 3-7
23. J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Stoch, M. Mikołajczyk, P. Michorczyk "Properties and Metathesis Activity of Molybdena-alumina, Molybdena-silica-alumina and Molybdena-silica Catalysts – A Comparative Study", *Appl. Catal. A*, 312 (2006) 213-219
24. Y. Jiang, W. Wang, V. R. R. Marthala, J. Huang, B. Sulikowski, M. Hunger "Response to Comments on the Paper: Effect of Organic Impurities on the Hydrocarbon Formation via the Decomposition of Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts", *J. Catal.*, 244 (2006) 134-136
25. Y. Jiang, W. Wang, V. R. Reddy Marthala, J. Huang, B. Sulikowski, M. Hunger "Effect of Organic Impurities on the Hydrocarbon Formation via the Decomposition of Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts", *J. Catal.*, 238 (2006) 21-27
26. J. Jiao, W. Wang, B. Sulikowski, J. Weitkamp, M. Hunger "²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Characterization of Non-hydrated Zeolites Y upon Adsorption of Ammonia", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90 (2006) 246-250
27. E. Jared, P. Wydro, P. Warszyński, M. Paluch "Surface Properties of Mixtures of Surface-active Sugar Derivatives with Ionic Surfactants: Theoretical and Experimental Investigations", *J. Colloid Interface Sci.*, 293 (2006) 194-202
28. M. Kępczyński, K. Nawalany, B. Jachimska, M. Romek, M. Nowakowska "Interaction of Porphyrin Covalently Attached to Poly(ethylene glycol) with Liposomal Membrane", *Colloids Surf. B*, 49 (2006) 22-30
29. A. Klisińska, I. Gressel, B. Grzybowska, M. Mikołajczyk, J. Stoch "Supported Vanadia Catalysts with Alkali and Alkaline Earth Additives in Oxidative Dehydrogenation of Propane. Part I. V₂O₅/SiO₂ System", *Polish J. Chem.*, 80 (2006) 825-833
30. A. Klisińska, I. Gressel, B. Grzybowska, M. Mikołajczyk, J. Stoch "Supported Vanadia Catalysts with Alkali and Alkaline Earth Additives in Oxidative Dehydrogenation of Propane. Part II. V₂O₅/MgO System", *Polish J. Chem.*, 80 (2006) 835-842
31. A. Klisińska, S. Lorient, B. Grzybowska, J. Stoch, I. Gressel "Effect of Additives on Properties of V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅/MgO Catalysts. Part II. Structure and Physicochemical Properties of the Catalysts and Their Correlations with Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane", *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 17-27
32. A. Klisińska, K. Samson, I. Gressel, B. Grzybowska "Effect of Additives on Properties of V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅/MgO Catalysts. Part I. Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane", *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 10-16

33. A. Kowal, P. Olszewski, D. Tripković, R. Stevanović "Nanoscale Topography of GC/Pt-C and GC/Pt-Ru-C Electrodes Studied by Means of STM, AFM and XRD Methods", *Materials Sci. Forum*, 518 (2006) 271-275
34. R. Kmiec, Ż. Świątkowska, J. Gurgul, M. Rams, A. Zarzycki, K. Tomala "Investigation of the Magnetic Properties of $Y_2Ru_2O_7$ by ^{99}Ru Mössbauer Spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 104425
35. M. Koyama, K. Bada, K. Sasaki, H. Tsuboi, A. Endou, M. Kubo, C. A. Del Carpio, E. Broclawik, A. Miyamoto "First Ppinciples Study on Proton Dissociation Properties of Fluorocarbon- and Hydrocarbon-based Membranes in Low Humidity Conditions", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 17872-17877
36. M. Krasowska, E. Hristova, Khr. Khristov, K. Małysa, D. Exerova "Isoelectric State and Stability of Foam Films, Bubbles and Foams from PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer (P-85)", *Colloid Polymer Sci.*, 284 (2006) 475-481
37. H. Krawiec, B. Stypuła, J. Stoch, M. Mikołajczyk "Corrosion Behaviour and Structure of the Syrface Layer Formed on Austempered Ductile Iron in Concentrated Sulphuric Acid", *Corrosion Sci.*, 48 (2006) 595-607
38. A. Królicka, A. Bobrowski, A. Kowal "Effects of Electroplating Variables on the Voltammetric Properties of Bismuth Deposits Plater Potentiostatically", *Electroanal.*, 18 (2006) 1649-1657
39. A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski "In/Co-Ferrierite: A Highly Active Catalyst for the CH_4 -SCR NO Process under Presence of Steam", *Appl. Catal. B*, 69 (2006) 43-48
40. E. Lalik, R. Mirek, J. Rakoczy, A. Groszek "Microcalorimetric Study of Sorption of Water and Ethanol in Zeolites 3A and 5A", *Catal. Today*, 114 (2006) 242-247
41. B. Łasocha, B. Gawel, W. Łasocha "Powder Diffraction Investigations of Some Organic Hydrochlorides", *Powder Diffraction*, 21 (2006) 310
42. K. Łątka, R. Kmiec, J. Gurgul, A. W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt, R. Pöttgen "Magnetic Ordering in $NdRhSn$ ", *J. Magnet. Magnet. Mater.*, 301 (2006) 359-370
43. K. Łątka, R. Kmiec, A. W. Pacyna, J. Gurgul, V. I. Zaremba, R. Pöttgen "Magnetic Properties and ^{155}Gd Mössbauer Spectroscopy of $LT-GdNiIn_2$ ", *Solid State Sci.*, 8 (2006) 548-555
44. J. Łojewska, A. Lubańska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L. M. Proniewicz "FTIR in situ Transmission Studies on the Kinetics of Paper Degradation via Hydrolytic and Oxidative Reaction Paths", *Appl. Phys. A*, 83 (2006) 597-603
45. M. Macherzyński, A. Kowal, B. Macherzyńska, J. Gołaś "Microscopic Studies of the GC/poly-NiTMHPP/Nafion Electrochemical Nitric Oxide Sensor", *Materials Sci. Forum*, 518 (2006) 277-282

46. T. Masuda, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto "Development of Hybrid Tight-binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method and Its Application to Boron Implantation into Preamorphized Silicon Substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 2970-2974
47. L. Matachowski, K. Pamin, J. Połtowicz, E. M. Serwicka, W. Jones, R. Mokaya "Oxidation of Cyclooctane over Metalloporphyrin-exchanged Al₂Si-Mesoporous Molecular Sieves of HMS (MMS) Type", *Appl. Catal. A*, 313 (2006) 106-111
48. S. L. Medway, C. A. Lucas, A. Kowal, R. J. Nichols, D. Johnson "In situ Studies of the Oxidation of Nickel Electrodes in Alkaline Solution", *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 172-181
49. A. Micek-Ilnicka "Kinetics of Gas Phase Synthesis of Ethyl-tert-butyl Ether (ETBE) on Wells-Dawson Catalyst", *J. Mol. Catal. A*, 260 (2006) 170-178
50. P. A. Monnard, J. Bailey, J. Boncella, L. Chen, G. Collis, S. Colgate, M. DeClue, H. Fellerman, G. Goranovic, Y. Jiang, C. Knutson, F. Mouffouk, P. Nielsen, A. Sen, A. Shreve, A. Tamulis, B. Travis, P. Weroński, W. Woodruff, J. Zhang, X. Zhou, H. Ziock, S. Rasmussen "Assembly of a Simple Self-replicating Molecular Aggregate", *Astrobiology*, 6 (2006) 228
51. A. Pacuła, E. Bielańska, A. Gaweł, K. Bahranowski, E. M. Serwicka "Textural Effects in Powdered Montmorillonite Induced by Freeze-drying and Ultrasound Pretreatment", *Appl. Clay Sci.*, 32 (2006) 64-72
52. T. Pańczyk "Sticking Coefficient and Pressure Dependence of Desorption rate in the Statistical Rate Theory Approach to the Kinetics of Gas Adsorption. Carbon Monoxide Adsorption/Desorption Rates on the Polycrystalline Rhodium Surface", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3782-3795
53. T. Pańczyk, W. Gac, M. Pańczyk, T. Borowiecki, W. Rudziński "On the Equilibrium Nature of Thermodesorption Processes. TPD-NH₃ Studies of Surface Acidity of Ni/MgO-Al₂O₃ Catalysts", *Langmuir*, 22 (2006) 6613-6621
54. W. Piasecki "How to Distinguish Energetic Surface Heterogeneity from Electrostatic Interactions in the Case of Hydrogen Ion Adsorption from Solution onto Oxides", *Langmuir*, 22 (2006) 6761-6763
55. W. Piasecki "Application of the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport to Interpret the Relaxation Time of Proton Adsorption from Solution onto Oxides", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 13138-13143
56. W. Piasecki "Determination of the Parameters for the 1-pK Triple-layer Model of Ion Adsorption onto Oxides from Known Parameter Values for the 2-pK TLM", *J. Colloid Interface Sci.*, 302 (2006) 389-395
57. I. V. Plyuto, A. P. Shpak, J. Stoch, L. F. Sharanda, Y. V. Plyuto, I. V. Babich, M. Makkee, J. A. Moulijn "XPS Characterisation of Carbon-coated Alumina Support", *Surf. Interface Anal.*, 38 (2006) 917-921

58. J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Influence of Manganese Tetraarylporphyrins Substituents on the Selectivity of Cycloalkanes Oxidation with Magnesium Monoperoxyphthalate", J. Mol. Catal. A, 257 (2006) 154-157
59. J. Połtowicz, K. Pamin, L. Matachowski, E. M. Serwicka, R. Mokaya, Y. Xia, Z. Olejniczak "Oxidation of Cyclooctane over Mn(TMPyP) Porphyrin-exchanged Al₂Si-Mesoporous Molecular Sieves of MCM-41 and SBA-15 Type", Catal. Today, 114 (2006) 287-292
60. J. Połtowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka "Metallosalen Complexes Immobilized in Zeolite NaX as Catalysts of Aerobic Oxidation of Cyclooctane", Appl. Catal. A, 299 (2006) 235-242
61. N. N. Pozdnyakova, J. Rodakiewicz-Nowak, O. V. Turkovskaya, J. Haber "Oxidative Degradation of Polyaromatic Hydrocarbons Catalysed by Blue Laccase from *Pleurotus ostreatus* D1 in the Presence of Synthetic Mediators", Enzyme Microbiol. Technol., 39 (2006) 1242-1249
62. N. N. Pozdnyakova, J. Rodakiewicz-Nowak, O. V. Turkovskaya, J. Haber "Oxidative Degradation of Polyaromatic Hydrocarbons and Their Derivatives Catalysed Directly by Yellow Laccase from *Pleurotus ostreatus* D1", J. Mol. Catal. B, 41 (2006) 8-15
63. N. N. Pozdnyakova, O. V. Turkovskaya, E. N. Yudina, J. Rodakiewicz-Nowak "Yellow Laccase from the Fungus *Pleurotus ostreatus* D1: Purification and Characterization", Appl. Biochem. Microbiol., 42 (2006) 56-61
64. J. Poźniczek, A. Lubańska, D. Mucha, A. Bielański "Cesium Partly Substituted Salts Cs_xH_{6-x}P₂W₁₈O₆₂ of Wells-Dawson Heteropolyacid as Catalysts for Ethyl-tert-butyl Ether Synthesis", J. Mol. Catal. A, 257 (2006) 99-104
65. J. Poźniczek, A. Lubańska, A. Micek-Ilnicka, D. Mucha, E. Lalik, A. Bielański "TiO₂ and SiO₂ Supported Wells-Dawson Heteropolyacid H₆P₂W₁₈O₆₂ as the Catalyst for ETBE Formation", Appl. Catal. A, 298 (2006) 217-224
66. D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan, B. Sulikowski "The Transformation of Rice Husk Ash to Zeolite Beta", Waste Management, 26 (2006) 1173-1179
67. R. Rachwalik, Z. Olejniczak, B. Sulikowski "Catalytic Properties of Dealuminated Ferrierite Type Zeolite Studied in Transformations of Alkylaromatic Hydrocarbons. Part 2", Catal. Today, 114 (2006) 211-216
68. J. Rodakiewicz-Nowak, A. Jarosz-Wilkolazka, J. Luterek "Catalytic Activity of Versatile Peroxidase from *Bjerkandera fumosa* in Aqueous Solutions of Water-miscible Organic Solvents", Appl. Catal. A, 308 (2006) 56-61
69. W. Rudziński, W. Płaziński "Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-first and Pseudo-second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport", J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 16514-16525

70. M. Ruszel, B. Grzybowska, K. Samson, I. Gressel, A. Klisińska "M^{II}Cr₂O₄-Spinel as Supports for Au Nanoparticles in Oxidation of CO", *Catal. Today*, 112 (2006) 126-129
71. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Following Nature - Theoretical Studies on Factors Modulating Catalytic Activity of Porphyrins", *J. Mol. Catal. A*, 258 (2006) 376-380
72. A. R. Shaik, E. Broclawik, M. Ismael, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, C. A. Del Carpio, A. Miyamoto "Hyperconjugation with Lone Pair of Morpholine Nitrogen Stabilizes Transition State for Phenyl Hydroxylation in CYP3A4 Metabolism of (S)-N-[1-(3-Morpholin-4-yl phenyl) ethyl]-3-phenylacrylamide", *Chem. Phys. Lett.*, 419 (2006) 523-527
73. A. R. Shaikh, M. Ismael, C. A. Del Carpio, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto "Three-dimensional Quantitative Structure-activity Relationship (3 D-QSAR) and Docking Studies on (Benzothiazole-2-yl) Acetonitrile Derivatives as c-Jun N-Terminal Kinase-3 (JNK3) Inhibitors", *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 16 (2006) 5917-5925
74. L. F. Sharanda, Y. V. Plyuto, I. V. Babich, I. V. Plyuto, A. P. Shpak, J. Stoch, J. A. Moulijn "Synthesis and Characterization of Hybrid Carbon-alumina Support", *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8549-8556
75. J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek "Effect of Metal Oxide Additives on the Activity and Stability of Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts in the Synthesis of Methanol from CO₂ and H₂", *Appl. Catal. A*, 310 (2006) 127-137
76. N. Spiridis, J. Barbasz, Z. Łodziana, J. Korecki "Fe₃O₄(001) Films on Fe(001): Termination and Reconstruction of Iron-rich Surfaces", *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 155423
77. M. Sternik, K. Parliński, J. Korecki "Fe-m/Au-n Multilayers from First Principles", *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 195405
78. B. Sulikowski "Nano-structured Materials for Catalysis" – Preface", *Catal. Today*, 114 (2006) 125
79. M. Szaleniec, R. Tadeusiewicz, A. Skoczowski "Optimization of Neural Models Based on the Example of Assessment of Biological Activity of Chemical Compounds", *Computer Methods Mater. Sci.*, 6 (2006) 65–80
80. M. Szaleniec, M. Witko, R. Tadeusiewicz, J. Goclon "Application of Artificial Neural Networks and DFT-based Parameters for Prediction of Reaction Kinetics of Ethylbenzene Dehydrogenase", *J. Comput.-Aided Molecular Design*, 20 (2006) 145-157
81. A. Tripković, K. Popović, R. Stevanović, R. Socha, A. Kowal "Activity of a PtBi Alloy in the Electrochemical Oxidation of Formic Acid", *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1492-1498

82. A. Wiecheć, J. Korecki, B. Handke, Z. Kąkol, D. Owoc, D. A. Antolak, A. Kozłowski "Uniaxial Anisotropy in Magnetite Thin Film - Magnetization Studies", *Physica B*, 382 (2006) 147–150
83. M. Witko, R. Gryboś, R. Tokarz-Sobieraj "Heterogeneity of $V_2O_5(010)$ Surfaces - The Role of Alkali Metal Dopants", *Topics Catal.*, 38 (2006) 105-115
84. E. Włoch, A. Łukaszczyk, Z. Żurek, B. Sulikowski "Synthesis of Ferrierite Coatings on the FeCrAl Substrate", *Catal. Today*, 114 (2006) 231-236
85. R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, A. Kozłowski, J. Korecki, N. Spiridis, Z. Kąkol "Electronic States of Magnetite from Photoemission Spectroscopy ARUPS", *Phys. Stat. Solidi B*, 243 (2006) 103-106
86. P. Zarzycki "Monte Carlo Study of the Topographic Effects on the Proton Binding at the Energetically Heterogeneous Metal Oxide/Electrolyte Interface, *Langmuir*, 22 (2006) 11234-11240
87. P. Zarzycki "Monte Carlo Simulation of the Electrical Differential Capacitance of a Double Electrical Layer Formed at the Heterogeneous Metal Oxide/Electrolyte Interface", *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 204-214
88. P. Zarzycki, F. Thomas "Theoretical Study of the Acid-base Properties of the Montmorillonite/Electrolyte Interface: Influence of the Surface Heterogeneity and Ionic Strength on the Potentiometric Titration Curves", *J. Colloid Interface Sci.*, 302 (2006) 547-559
89. V. A. Zazhigalov, E. V. Cheburakova, M. Gąsior, J. Stoch "Mechanism of Phthalic Anhydride Formation in the Oxidation of n-Pentane on a Vanadium-phosphorus Oxide Catalyst", *Kinet. Katal. (English edition)*, 47 (2006) 803-811
90. A. Zikánova, M. Derewiński, P. Sarý, P. Hudec, M. Kočířik "The Effect of Immobilization/mobilization Processes on the Temperature Onset of a Catalyst Bed Production. Case of Ethylene Oligomerization over HZSM-5 Zeolites", *Catal. Today*, 114 (2006) 248-256

ARTYKUŁY W CZASOPISMACH O OGRANICZONEJ CYRKULACJI I ARTYKUŁY POPULARNO-NAUKOWE

1. J. Barbasz "Oczyszczanie wody", *Morszczaki*, 3 (2006)
2. A. Bielański "Wodór jako paliwo przyszłości przyjazne dla środowiska", *Niedziałki*, 3 (2006) 49-54
3. J. Duchiewicz, A. Dobrucki, T. Duchiewicz, A. Sadowski, R. Dula "Modułowy spektrometr EPR na pasmo Q (Modular Q Band EPR Spectrometer)", *Elektronika*, 6 (2006) 31-34

4. M. Krasowska, K. Terpiłowski, E. Chibowski, K. Małysa "Apparent Contact Angles and Time of the Three Phase Contact Formation by the Bubble Colliding with Teflon Surfaces of Different Roughness", *Physicochem. Problems Mineral Process.*, 40 (2006) 293-306
5. W. Kraus "Jedno z najstarszych czasopism" [Koniec chlubnej tradycji], *Forum Akad.* (9) (2006) 58-59
6. W. Kraus "Nec scholae..." [Świadectwo dojrzałości w okresie zaborów i w II RP], *Forum Akad.*, (11) (2006) 56-58
7. K. Łątka, R. Kmiec, A. W. Pacyna, J. Gurgul, V. I. Zaremba, R. Pöttgen "Magnetic Properties and ^{155}Gd Mössbauer Spectroscopy of LT-GdNiIn_2 " in *Physical Inorganic Chemistry*, *ChemInform*, 37 (2006) available on line 3 July 2006
8. A. Łukaszczyk, E. Włoch, M. Homa, Z. Żurek, B. Sulikowski "Synteza powłok ferrierytowych na utlenionym podłożu ze stali FeCrAl", *Ochrona Przed Korozją*, 49 (2006) 129-134
9. P. Nowak, R. P. Socha "Oxidation and Dissolution of Metal Sulfides from Flotation Wastes in Circulating Water – the Fate of Sulfide Sulfur", *Physicochem. Problems Mineral Process.*, 40 (2006) 135-148
10. T. Pańczyk, W. Rudziński "Adsorption Kinetics on Geometrically Irregular Structures Studied Using the Statistical Rate Theory Approach", *Annales UMCS, Sectio AA*, Vol. LXI (2006) 75-84
11. W. Piasecki "1-pK and 2-pK Model of Oxide Surface Protonation. Are They Equivalent?", *Annales UMCS, Sectio AA*, Vol. LXI (2006) 114-122
12. T. P. Warzocha, T. Pańczyk, W. Rudziński "Application of the Regularization Method to the Analysis of the TPD Spectra Carried Out under Quasi-equilibrium Conditions", *Annales UMCS, Sectio AA*, Vol. LXI (2006) 42-55
13. P. Weroński "Effect of Electrostatic Interaction on Deposition of Colloids on Partially Covered Surfaces", Los Alamos National Laboratory (publikacja w wersji internetowej)
14. P. Weroński, Z. Adamczyk, J. Barbasz "Monte Carlo Computer Simulations of Irreversible Adsorption of Colloid Particle at Solid-Liquid Interface", Los Alamos National Laboratory (publikacja w wersji internetowej)
15. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen "Molecular Dynamics Simulations of Peptide Nucleic Acid in Lipid Bilayer", Los Alamos National Laboratory (publikacja w wersji internetowej)
16. P. Zarzycki "Theoretical Study of Proton Binding Behaviour at the Rutile (001) (1x1) Crystal Face", *Annales UMCS, Sectio AA*, Vol. LXI (2006) 123-133

17. J. Zawala, K. Świąch, K. Małysa "Prosta i szybka metoda detekcji zanieczyszczeń organicznych w wodach", *Ekologia i Technika*, 14 (2006) 58-61

ARTYKUŁY W RECENZOWANYCH MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH

1. A. Burkat, M. Derewiński "Preparatyka materiałów mikroporowatych typu MFI w obecności cząstek węgla i polimerów organicznych", *Mat. 13. Forum Zeolitowego, Polskie Towarzystwo Zeolitowe, Kraków, 2006*, p.22-27 [ISBN 83-921505-7-0]
2. R. Dula, A. Mrzygłód, E. M. Serwicka, R. Socha, R. Janik, T. Machej "Effect of Preparative Conditions on Properties of Supported Manganese Oxides for the Total Combustion of Toluene", *Proc. 1st Int. Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection & 11th Int. Seminar on Catalytic DeNO_x*, (ed. A. Marcewicz-Kuba), Lublin 2006, p.32-35 [ISBN 83-923995-2-8]
3. U. Filek, B. Cojocar, V. I. Pârvulescu, A. Mohamed, H. Hamdan, B. Sulikowski "12-Tungstophosphoric Acid Supported on SBA-15 as Catalysts in Liquid Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol", *Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region"*, (ed. I. Palinko), Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, p.57-63 [ISBN 963 06 0138 9]
4. V. Kobyzewa, M. Derewiński "Composite Porous Materials Prepared by Controlled Partial Recrystallization of Amorphous Aluminosilicates into FAU Nanodomains", *Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region"*, (ed. I. Palinko), Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, p.143-149 [ISBN 963 06 0138 9]
5. M. Krasowska, K. Małysa "Influence of Surface Roughness on the Time-Scale of Three Phase Contact Formation by Bubble Colliding with Hydrophobic Solids", *Proc. 6th UBC-McGill-UA Biennial Int. Symp. on Fundamentals of Mineral Process., COM 2006*, (eds. Z. Xu, Q. Liu), Canad. Inst. Mining, Metall. & Petroleum, 2006, p.327-342
6. A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, V. Cortés Corberán "Direct Formation of Phenol from Benzene over Cu-ZSM-5 Systems", *Proc. 20 Simpósio Ibero-Americano de Catálise (SICAT), Gramado, Rio Grande do Sul 2006*, p.1-4
7. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Effect of Synthesis Parameters on the Formation and Morphology of ZSM-5 Zeolite Membranes" *Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region"*, (ed. I. Palinko), Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, p.184-189 [ISBN 963 06 0138 9]
8. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Synteza cienkich filmów zeolitowych na bazie zeolitów MFI oraz BEA na powierzchni porowatego Al₂O₃", *Mat. 13. Forum Zeolitowego, Polskie Towarzystwo Zeolitowe, Kraków, 2006*, p.67-74 [ISBN 83-921505-7-0]

9. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Isomerization of α -Pinene over Medium-pore Zeolites", Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", (ed. I. Palinko), Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, p.196-201 [ISBN 963 06 0138 9]
10. V. O. Pashkova, P. Sarv, M. Derewiński "Composite Porous Materials Containing Zeolitic Domains Prepared by Controlled Partial Recrystallization of Amorphous Aluminosilicates", Mat. 13. Forum Zeolitowego, Polskie Towarzystwo Zeolitowe, Kraków, 2006, p.81-87 [ISBN 83-921505-7-0]
11. R. Rachwalik, B. Sulikowski, M. Hunger "Transformacje węglowodorów monoterpenu na zeolitach średnioporowatych", Mat. 13. Forum Zeolitowego, Polskie Towarzystwo Zeolitowe, Kraków, 2006, p.239-242 [ISBN 83-921505-7-0]

STRESZCZENIA W MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH

1. Z. Adamczyk "Irreversible Adsorption of Nanoparticles and Proteins on Solid Interfaces", US-Poland Workshop on Nanoscience and Nano-Structured Materials, Poznań 2006, p.13
2. Z. Adamczyk, K. Jaszczólt, A. Michna, M. Zembala, J. Barbasz, P. Weroński "Nanoparticle Deposition on Surfaces of Controlled Heterogeneity - Creating Media of Desired Architecture", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.253 [ISBN 83-227-2570-1]
3. Z. Adamczyk, K. Jaszczólt, A. Michna, M. Zembala, J. Barbasz, P. Weroński "Nanoparticle Deposition on Surfaces of Controlled Heterogeneity - Creating Media of Desired Architecture", Book of Abstracts. 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006, p.93
4. K. Bahrnowski, E. M. Serwicka "Layered Minerals in Catalysis", Book of Abstracts. 3rd Mid-European Clay Conf. (eds. I. Vlahovic, D. Tibljás, G. Durn), Faculty of Science and Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb 2006, p.3.
5. J. Barbasz, P. Weroński, Z. Adamczyk "Nowa metoda symulacji struktur wielowarstwowych i nanoporowatych o kontrolowanej architekturze", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.39, [ISBN 83-60514-00-3]
6. J. Barbasz, P. Weroński, Z. Adamczyk, M. Kolasińska "Symulacje teoretyczne i pomiary elipsometryczne tworzenia struktur wielowarstwowych o kontrolowanej architekturze", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.353, [ISBN 83-60514-00-3]
7. M. Bazarnik, M. Zimowska, K. Bahrnowski, A. Michalik, E. M. Serwicka "Incorporation of Al into Mesoporous Silica Materials of FSM-16 Type" Mineralia Slovaca. 7th Int. Conf. of Ph.D. Students and Young Scientists, Modra-Harmónia 2006

8. A. Bielański "Wodór, paliwo przyszłości, przyjazne dla środowiska", Mater. 13. Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii "Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji", Fundacja Pro Chemia Wydział Chemii UJ, Kraków 2006, p.19 [ISBN 83-921060-2-4]
9. T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, M. Pańczyk, J. Ryczkowski, T. Pańczyk, K. Stołeczki "Influence of Calcination Temperature on the Catalytic Properties of Nickel Catalysts with Modified Support Composition", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.317-319 [ISBN 83-227-2570-1]
10. T. Borowski, M. Blomberg, E. Broclawik, C. Schofield, P. Siegbahn "Teoretyczne badania specyficzności syntazy klawaminianu przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.224 [ISBN 83-60514-00-3]
11. T. Borowski, V. Georgiev, P. E. M. Siegbahn " DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Intra- and Extradiol Doxygenases", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
12. A. Bratek, Z. Adamczyk, B. Jachimska "The Influence of pH and Ionic Strength on the Structure of Polyelectrolytes in Aqueous Solutions", Mater. SURUZ Young Scientists Workshop Surfactants in the Environment, Sudomie 2006
13. A. Bratek, Z. Adamczyk, B. Jachimska, T. Jasiński, P. Warszyński "Nanoparticle Deposition on Surfaces of Controlled Heterogeneity - Creating Media of Desired Architecture", Book of Abstracts. 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006, p.214
14. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh "Iron Heme Sites in Cytochromes – Challenges for Quantum Chemistry", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
15. A. Burkat, M. Derewiński "Otrzymywanie układów multimodalnych na bazie zeolitów o strukturze MFI", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p. 258-260 [ISBN 83-60514-00-3]
16. A. Burkat. M. Derewiński "Wykorzystanie polimeru organicznego jako czynnika generującego mezo-/makropory w kryształach zeolitu ZSM-5 oraz silikalitu-1", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.261 [ISBN 83-60514-00-3]
17. N. Carmona, E. Herrero, M. Garcia-Heras, A. Kowal, M. Villegas "Historical and Artificially Weathered Glass Surfaces Characterized by Atomic Force Microscopy", Book of Abstracts. ECRS Topical Meeting "Reliability of Ceramics", Kraków 2006, p.38 [ISBN 83-89541-80-7]

18. N. Carmona, A. Kowal, J. Rincon, M. Villegas "Application of AFM Technique for the Determination of Nano- and Microstructure on Chemically Damaged Historical and Model Glasses", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.128, [ISBN 83-60514-02-X]
19. A. Chumakov, P. T. Jochym, J. Korecki, J. Łazewski, K. Parliński, R. Röhlberger, R. Rüffer, B. Sepioł, M. Sladeczek, T. Ślęzak, N. Spiridis, S. Stankov, G. Vogl "Vibrational Density of Phonon States in Thin Fe Films on W(110) Measured by Nuclear Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation", Proc. ESRF User Meeting, Grenoble 2006
20. A. Chumakov, P. T. Jochym, J. Korecki, J. Łazewski, K. Parliński, R. Röhlberger, R. Rüffer, B. Sepioł, M. Sladeczek, T. Ślęzak, N. Spiridis, S. Stankov, G. Vogl "Lattice Dynamics of an Iron Monolayer", Europhysics Conf. Abstracts, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2006, vol.30A [ISBN 2-914771-32-0]
21. A. Chumakov, J. Korecki, B. Sepioł, T. Ślęzak, S. Stankov, M. Zając "Phonons Near the Fe(110) Surface – NIS Studies", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
22. S. Cohen-Addad, R. Höhler, M. Krzan, M. Marinic, B. Herzhaft "Rigidity Percolation in Foamy Sands", Book of Abstracts. 2006 APS March Meeting, American Physical Society, Baltimore 2006, p.08.4(E)
23. B. Cojocaru, C. Ciuculescu, V. I. Pârvulescu, U. Filek, A. Mohamed, H. Hamdan, B. Sulikowski "Liquid Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol on HPW/SBA-15 Catalysts", Book of Abstracts. 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006, p.107-108
24. R. Dula, D. Mucha, B. Napruszewska, E. M. Serwicka "Ewolucja termiczna syntetycznych hydrotalkitów typu Ni-Mg-Mn", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.162-163 [ISBN 83-60514-00-3]
25. P. E. Dyshlovenko, P. Warszyński "Numerical Study of Electrostatic Colloidal Interaction at Charged Interface", Conf. Program and Book of Abstracts, 13th Int. Conf. Surface Forces, Moscow 2006, p.55
26. P. E. Dyshlovenko, P. Warszyński "Numerical Study of Electrostatic Colloidal Interaction at Interface", Europhysics Conf. Abstracts, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2006, vol.30A, no.1, p.66 [ISBN 2-914771-32-0]
27. S. Dźwigaj, M. Che, B. Grzybowska, I. Gressel, K. Samson "Modulation of Catalytic Properties of VSi Zeolite by Controlled Incorporation of V Ions", Mater. 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology TOCAT-5, Tokyo 2006

28. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "VO_x Species in Siβ Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", Book of Abstracts. 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006, p.99
29. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "VO_x Species in Siβ Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.71 [ISBN 83-60514-00-3]
30. U. Filek, B. Cojocar, V. I. Pârvulescu, A. Mohamed, H. Hamdan, B. Sulikowski "12-Tungstophosphoric Acid Supported on SBA-15 as Catalysts in Liquid Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol", Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", (ed. I. Palinko), Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, [ISBN 963 06 0138 9]
31. U. Filek, B. Sulikowski, A. Brückner "Vanadium Oxide Supported on Aluminium, Gallium and Indium Oxides: Characterization and Catalytic Performance", Book of Abstracts, 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, IKiFP PAN, Kraków 2006, p.21
32. U. Filek, B. Sulikowski, A. Brückner "In situ Spectroscopic Studies of VO_x/Ga₂O₃ Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.73 [ISBN 83-60514-00-3]
33. U. Filek, A. Brückner, B. Sulikowski "In situ Spectroscopic Studies of Catalysts Containing Vanadia Species Supported on Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃", Book of Abstracts. 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006, paper O08
34. J. Goclon R. Gryboś, M. Witko "Właściwości zredukowanych powierzchni V₂O₅: (100), (010), (001). Zastosowanie periodycznej metody DFT", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.159 [ISBN 83-922424-4-0]
35. J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Oxygen Vacancies at (001) V₂O₅ Surfaces. Periodic DFT Studies", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.225 [ISBN 83-60514-00-3]
36. J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Relative Stability of V₂O₅ Surfaces: (100), (010), (001)", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.227 [ISBN 83-60514-00-3]
37. A. Góra, D. A. Pacheco Tanaka, F. Mizukami, T. M. Suzuki "Low Temperature Hydrogen Recovering from Organic Storage Compounds – Application of Pore Fill Type Palladium Membrane", Proc. Int. Conf. and Exhibition on Green Chemistry, Kuala Lumpur 2006

38. L. Góra, B. Sulikowski, E. M. Serwicka "Formation of Structured Silicalite-I / ZSM-5 Composites by a Self-assembled Process", Book of Abstracts. 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006, p.153-154
39. R. Grabowski, J. Słoczyński "Kinetyka utleniającego odwodornienia propanu na naniesionych katalizatorach wanadowych czystych i dotowanych potasem", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.81 [ISBN 83-60514-00-3]
40. E. Greiner-Wronowa, A. Kowal "AFM Complementary Study of Historical Glass Phase Separation and Volume Corrosion Deformation Due to Artificial Alternation Process", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IKiFP PAN, Kraków 2006, p.133, [ISBN 83-60514-02-X]
41. A. J. Groszek, E. Lalik "Interaction of Hydrogen and Noble Gases with Metallic Gold", 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and Its Applications, Limerick, p.230
42. A. J. Groszek, E. Lalik "Interactions of Hydrogen and Noble Gases with Metallic Gold", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.155 [ISBN 83-227-2570-1]
43. B. A. Grzybowska-Świerkosz "Nano-Au Particles and Oxide M_xO_y ($M=V, Mo, Cr$) Clusters Dispersed on Oxide Supports in Oxidation Reactions", Book of Abstracts. European Materials Research Society E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006, p.53 [ISBN 83-89585-09-X]
44. B. Grzybowska-Świerkosz, M. Ruszel "Nano-Au/Oxide Support Catalysts in Oxidation Reactions", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.15 [ISBN 83-60514-00-3]
45. M. Grzywa, W. Łasocha "Tetraperoxo związki Mo(VI), W(VI) i V(V), synteza, struktura krystaliczna i wybrane właściwości", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.52 [ISBN 83-60514-00-3]
46. J. Haber, W. Turek, A. Krowiak, A. Śniechota "Ocena właściwości redokсовых katalizatorów tlenkowych na podstawie różnych reakcji testowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.277-278 [ISBN 83-60514-00-3]
47. J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich "Mechanizm działania katalizatora rodowego w reakcji rozkładu podtlenku azotu", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.158 [ISBN 83-922424-4-0]

48. J. Haber, T. Machej, M. Nattich, J. Janas, J. Kryściak "Wpływ prekursorów na aktywność katalizatora rodowego", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.177 [ISBN 83-60514-00-3]
49. J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, M. Szyrkowska, J. Rogowski, Z. Olejniczak "Zastosowanie metody ToF-SIMS do badań strukturalnych soli ceszowych kwasu fosforowolframowego $H_3PW_{12}O_{40}$ ", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.281-282 [ISBN 83-60514-00-3]
50. J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, M. Zembala, B. Gil, E. Lalik, A. Kozłowska "Wpływ reagenta na strukturę trzeciorzędową i własności sorpcyjne soli $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ " Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.279-280 [ISBN 83-60514-00-3]
51. J. Haber, M. Wojciechowska, M. Zieliński, W. Przysajko "Wpływ nośników MgF_2 , Al_2O_3 na strukturę i właściwości katalityczne tlenkowych układów miedziowo-manganowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.283-284 [ISBN 83-60514-00-3]
52. P. Hejduk, J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Electronic Structure of V_2O_5 - DFT Study of Low-indices Surfaces", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
53. P. Hejduk, M. Witko "Charakterystyka centrów aktywnych na różnych powierzchniach V_2O_5 ", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.161 [ISBN 83-922424-4-0]
54. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Hydrogen Adsorption at V_2O_5 Surfaces: DFT Cluster Studies", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.229 [ISBN 83-60514-00-3]
55. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Electronic Structure of Different V_2O_5 Surfaces – DFT Cluster Studies", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.228 [ISBN 83-60514-00-3]
56. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Reactivity of Different V_2O_5 Surfaces - Cluster DFT Studies", Europhysics Conf. Abstracts, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2006, vol.30A, p.524 [ISBN 2-914771-32-0]
57. M. Hermanowska, A. Kotarba, K. Samson, A. Klisińska, B. Grzybowska-Świerkosz "Tlenkowe katalizatory do utleniającego odwodornienia niższych alkanów domieszkowane potasem: właściwości elektronowe i katalityczne", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.83 [ISBN 83-60514-00-3]

58. B. Jachimska, Z. Adamczyk, T. Jasiński, P. Warszyński "In situ Conformation of Flexible Polyelectrolyte Chains: Polyallylamine Hydrochloride (PAH)", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IKiFP PAN, Kraków 2006, p.135, [ISBN 83-60514-02-X]
59. B. Jachimska, A. Ślósarczyk, Z. Adamczyk, A. Halbina "Physicochemical Characterization of Calcium Phosphates for Medical Applications", Book of Abstracts. Int. Conf. on Modern Materials and Techniques CIMTEC 2006, Acireale 2006, p.176
60. J. Janas, T. Machej, M. Che, S. Dźwigaj "Key Role of TetrahedralCo(II) and Fe(III) Species in Selective Catalytic Reduction of NO by Ethanol", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.44-45 [ISBN 83-60514-00-3]
61. J. Janas, T. Machej, M. Che, S. Dźwigaj "Influence of Type of Reducer and Transition Metal on the Selective Catalytic Reduction of NO to N₂", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.181 [ISBN 83-60514-00-3]
62. J. Janas, T. Machej, J. Haber, M. Che, S. Dźwigaj "Effect of Preparation Method on the State and Role of Cobalt in BEA Zeolite", Proc. Int. Annual Meeting. JUMELAGE/GDRI "Catalysis for Environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels", Zakopane 2006, p.77-79
63. A. Jarosz-Wilkolańska, A. Olszewska, J. Rodakiewicz-Nowak, J. Luterek "Catalytic Activity of Versatile Peroxidase from *Bjerkandera fumosa* and Its Use in Dyes Decolourization, Proc. 3rd European Meeting in Oxizymes, Oeiras 2006, p.112
64. T. Jasiński, W. Barzyk, M. Pietras, P. Warszyński "Effect of Molecular Structure of Surfactant on Surface Potential Isotherms at Air/solution Interface", Proc. 10th Ukrainian-Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Lviv 2006, part 2, p.131
65. R. Karcz, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Synteza i właściwości fizykochemiczne rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych soli tetrabutylamoniumowych kwasu fosforowolframowego z różnymi metalami przejściowymi", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.287 [ISBN 83-60514-00-3]
66. R. Karcz, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Inorganic Analogues of Porphyrins - Tetrabutylammonium Salts of Transition Metal Modified Monolacunary Keggin Anions. Properties and Application for Liquid Phase Oxidation", Book of Abstracts. 4th EFCATS School on Catalysis "Catalysts Design – from Molecular to Industrial Level", Tsars Village 2006, p.118
67. M. Kępczyński, K. Nawalany, M. Nowakowska, J. Połtowicz, B. Jachimska, K. Pamin "Synteza i właściwości fizykochemicznych porfiryn z grupami hydroksylowymi. Oczyszczanie i nanoszenie na PEG", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.291, [ISBN 83-60514-00-3]

68. V. Kobyzewa, M. Derewiński "Synteza oraz spektroskopowa i mikroskopowa charakterystyka układów kompozytowych FAU/amorficzny glinokrzemian", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p. 292-293 [ISBN 83-60514-00-3]
69. V. Kobyzewa, P. Sarv, M. Derewiński "Composite Porous Materials Prepared by Controlled Partial Recrystallization of Amorphous Aluminosilicates into FAU Nanodomains", Book of Abstracts. 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006, paper PO2
70. M. Kolasinśka, M. Elżbieciak, P. Warszyński "Effect of Polyion Charge on Thickness and Wetting Properties of Polyelectrolyte Multilayers", Materiały Konferencyjne. 8. Krajowa Konf. Chemii Supramolekularnej, Krutyń 2006, p.3
71. M. Kolasinśka, R. Krastev, T. Gutberlet, P. Warszyński "Neutron Reflectometric and Ellipsometric Studies of Polyelectrolyte Multilayers", Book of Abstracts. 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006, p.106
72. M. Kolasinśka, M. Krasowska, P. Warszyński, K. Małysa "Influence of Polyelectrolyte Layers Deposited on Mica Surface on Wetting and Bubble Attachment", Book of Abstracts. 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006, p.187
73. M. Kolasinśka, P. Warszyński, R. Krastev, T. Gutberlet "Probing of Polyelectrolyte Films by X-Ray and Neutron Reflectivity Coupled with Ellipsometry and AFM Imaging", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.78, [ISBN 83-60514-02-X]
74. J. Korecki "Nanostructures Studied with Nuclear Resonant Scattering of SR", Proc. 8th Int. School and Symp. on Synchrotron Radiation in Natural Sciences, Zakopane 2006, p.12
75. A. Kowal, N. Matić, T. Vidaković, D. Mucha, M. Kopczyk "Nickel Electrodes with Deposited Ag Clusters Characterized by Means of AFM, STM, XRD and Electrochemical Methods", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.369, [ISBN 83-60514-00-3]
76. A. Kowal, J. Zhang, M. Shao, R. Adzic "New Catalyst for Electrochemical Oxidation of Etanol: Pt/Rh/SnO₂", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.367, [ISBN 83-60514-00-3]
77. A. Kowal, J. Zhang, M. Shao, R. Adzic "Oxidation of Etanol on Metal Oxide-Modified Pt Electrodes", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.85, [ISBN 83-60514-02-X]

78. A. Kozak, A. Waksmundzka-Góra, M. Urban, J. Noworól, A. Bukowska, W. Bukowski, A. Drelinkiewicz "Pd-modyfikowane żywice metakrylanowe, synteza, właściwości fizykochemiczne i katalityczne", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.88 [ISBN 83-60514-00-3]
79. A. Kozak, A. Waksmundzka-Góra, M. Urban, J. Noworól, A. Bukowska, W. Bukowski, A. Drelinkiewicz "Właściwości katalityczne i fizykochemiczne układów Pd-żywice metakrylanowe", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.162 [ISBN 83-922424-4-0]
80. M. Krasowska, K. Małysa "Influence of Surfactant on Stability and Rupture of Thin Liquid Film during Bubble Collision with Hydrophobic Solid Surface", Book of Abstracts. 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006, p.45
81. M. Krasowska, K. Małysa "Influence of Surface Roughness on the Time-Scale of Three Phase Contact Formation by Bubble Colliding with Hydrophobic Solids", Proc. 6th UBC-McGill-UA Biennial Int. Symp. on Fundamentals of Mineral Process., COM 2006, (eds. Z. Xu, Q. Liu), Canad. Inst. Mining, Metall. & Petroleum, 2006, p.201-202
82. W. Kraus "External Xenobiotic Metabolome of Methanotrophic Bacteria and Metabolic Footprinting in Methylpyridine Derivatives Oxidation", Abstracts. 11th Int. Sci. Conf. Metal Ions and Other Abiotic Factors in the Environment, Kraków 2006, p.12
83. A. Król, J. W. Sobczak, A. Drelinkiewicz "Katalityczne właściwości Pd/polianilina i Pd/poli(4-winylopirydyna) w uwodornieniu 2-buty-1,4-diolu", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.160 [ISBN 83-922424-4-0]
84. A. Król, J. W. Sobczak, A. Drelinkiewicz "Fizykochemiczne i katalityczne właściwości układów Pd/poli(4-winylopirydyna) i Pd/polianilina; uwodornianie 2-buty-1,4-diolu", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.91 [ISBN 83-60514-00-3]
85. A. Królicka, A. Bobrowski, A. Kowal "Voltammetric and AFM Characterization of Bismuth Film Electrodeposition", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.136, [ISBN 83-60514-02-X]
86. M. Krzan, S. Cohen-Addad, R. Höhler "Viscoelastic Behaviour and Stability of Particle Laden Foams", Book of Abstracts. 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006, p.153
87. M. Krzan, J. Zawała, K. Małysa "Interrelation between Development of a Dynamic Structure of the Adsorption Layer and Local Velocities of the Rising Bubble", Book of Abstracts. 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006, p.104

88. A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, V. Cortés Corberán "Direct Formation of Phenol from Benzene over Cu-ZSM-5 Systems", Book of Abstracts. 20 Simpósio Ibero-Americano de Catálise (SICAT), Gramado, Rio Grande do Sul 2006, p.54
89. E. Lalik, A. J. Groszek, M. Ruszel, J. Haber, B. Grzybowska, M. Gąsior "Argon Enhancing the Catalytic Activity of Au-Based Catalyst", Mater. 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and Its Applications, Limerick, p.277
90. E. Lalik, A. J. Groszek, M. Ruszel, J. Haber, B. Grzybowska, M. Gąsior "Enhancement of Catalytic Activity of Supported Au Catalysts by Contact with Noble Gases", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.352 [ISBN 83-227-2570-1]
91. A. Lubańska, J. Łojewska, A. Bielański "Badania FTIR addycji etanolu do izobutenu na katalizatorach Dawsona-Wellsa", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.413, [ISBN 83-60514-00-3]
92. E. Luchter-Wasylewska, S. Bem, W. Ostrowski, A. Kowal "Different Quaternary Structures of Human Prostatic Acid Phosphatase Observed by AFM", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IKiFP PAN, Kraków 2006, p.141, [ISBN 83-60514-02-X]
93. K. Lunkenheimer, K. Winsel, K. Małysa, St. Siegel, K. Geggel "A New Method of Characterization and Standarization of Foam Stability", Book of Abstracts. 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006, p.44
94. J. Łazewski, J. Korecki "Phonon Density of States at Fe(110) and Fe(001) Surfaces", Proc. European Conf. on Surface Science ECOSS 24, Paris 2006
95. T. Machej, H. Sadowska, R. Janik, W. Rojek "Katalityczne utlenianie sadzy z silników Diesla", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.186 [ISBN 83-60514-00-3]
96. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Preparatyka cienkich filmów zeolitowych typu MFI na nośnikach korundowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p. 375-376 [ISBN 83-60514-00-3]
97. K. Małysa "Wpływ substancji powierzchniowo aktywnych na ruch bańki i przebieg kolizji z różnymi powierzchniami międzyfazowymi, Streszczenia. 5. Kongres Technologii Chemicznej, Poznań 2006, v.2, p.334
98. A.-S. Mamede, A. Klisińska, E. M. Gaigneaux "Bismuth Molybdates Model Catalysts with Controlled Crystallinities Spin-Coated on Si(100)", Book of Abstracts. 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006

99. A. Micek-Ilnicka "Proton Transfer and Kinetics of Catalytic Etyl-tert-butyl Ether (ETBE) Synthesis over Heteropolyacid", Book of Abstracts. 35th Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, Faculty of Chemistry (eds. K. Szaciłowski et al.), Faculty of Chemistry Jagiellonian University, Kraków 2006, paper O-14 [ISBN 83-921505-1-1]
100. A. Micek-Ilnicka "Kinetyka i mechanizm syntezy ETBE na heteropolikwasie typu Wellsa-Dawsona $H_6P_2W_{18}O_{62}$ ", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.35, [ISBN 83-60514-00-3]
101. A. Micek-Ilnicka, E. Lalik "Microcalorimetric Study of Diammonium Ion Formation in Heteropolyacids. Novel Ammonium Salts", Book of Abstracts. 9th European Symp. on Thermal Analysis and Calorimetry, Polish Soc. of Calorimetry and Thermal Analysis, Kraków 2006, p.310 [ISBN 83-89541-74-2]
102. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Physicochemical Characterization of ZSM-12 Type Zeolite", Book of Abstracts, 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe, on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts" IkiFP PAN, Kraków 2006, p.32
103. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Synteza, charakterystyka ZSM-12 i jego zastosowanie w reakcji izomeryzacji α -pinenu", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.103 [ISBN 83-60514-00-3]
104. A. Mrzygłód, R. Dula, E. M. Serwicka, R. Janik, T. Machej "Katalizatory manganowe na nośnikach otrzymanych z prekursorów hydrotalkitowych Mg-Al do całkowitego spalania toluenu", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.196-197 [ISBN 83-60514-00-3]
105. D. Nikolova, A. Kozłowska, R. Edreva-Kardijeva, E. M. Serwicka "A Texture Study of the (K)(Ni)W/ γ - Al_2O_3 Water-Gas Shift Catalysts", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.313 [ISBN 83-60514-00-3]
106. I. Nowak, M. Misiewicz, M. Ziolk, A. Kubacka, V. Cortés Corberán, B. Sulikowski, "Epoxidation Properties of Niobium and Gallium Oxide Systems Supported on MCM-41 Type Materials", Book of Abstracts. 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006, p.141-142
107. P. Nowak "Surface Stoichiometry of Lead Sulfide and the Sorption of Xanthates", Meeting Abstracts. 209th Meeting of the Electrochemical Society", Denver 2006, Abstract 905 (CD-ROM)
108. P. Nowak, J. Kochana "Use of Tyrosinase Immobilized in Titania Gel for Determination of Phenolic Compounds", Mater. Conf. Bioanalytica – Analytical Systems for Bioanalytes Determination, Łańsk-Olsztyn 2006, p.45

109. P. Nowak, R. P. Socha "Interfacial Impedance of Composite Materials and the CPE (Constant Phase Element) Behaviour of Solid Electrodes", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.87-88 [ISBN 83-60514-02-X]
110. A. Orzechowska-Zięba, A. Nodzeński, P. Baran, A. Krzyżanowski, E. Lalik "Ciepła sorpcji heptanu i 1-heptenu na węglach kamiennych i węgla aktywnym", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.303 [ISBN 83-922424-4-0]
111. A. Pacuła, J. Kryściak-Czerwenka, Z. Olejniczak, E. M. Serwicka "Stopień dyspersji i stabilność heteropolikwasów osadzonych na nośnikach montmorillonitowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.323-324 [ISBN 83-60514-00-3]
112. A. Pacuła, K. Pamin, J. Połtowicz, E. M. Serwicka "Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i katalitycznych syntetycznych analogów hydrotalkitu interkalowanych heteropolianionami", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.321-322 [ISBN 83-60514-00-3]
113. H. Pálková, M. Zimowska, E. M. Serwicka, F. Kooli "Influence of the Synthesis Conditions on the Physico-chemical Characterisations of Porous Clay Heterostructures", Book of Abstracts. 3rd Mid-European Clay Conf. (eds. I. Vlahovic, D. Tibljas, G. Durn), Faculty of Science and Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb 2006, p.89
114. K. Pamin, J. Połtowicz, R. Janik, T. Machej, J. Haber "Sole kobaltowe kwasów fosfowolframowego i fosfomolibdenowego jako katalizatory do reakcji całkowitego spalania lotnych zanieczyszczeń organicznych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.142 [ISBN 83-60514-00-3]
115. T. Pańczyk, W. Rudziński "Adsorption Kinetics on Geometrically Irregular Structures Studied Using the Statistical Rate Theory Approach", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.232-233 [ISBN 83-60514-00-3]
116. T. Pańczyk, T. Warzocha, W. Rudziński "Equilibrium Flux of Gas Molecules to a Fractal/Rough Surface. A Molecular Dynamics Study", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p. 206-208 [ISBN 83-227-2570-1]
117. G. Para, P. Warszyński "Mechanism of Cationic Surfactants Adsorption in the Presence of Electrolytes", Conf. Program and Book of Abstracts, 13th Int. Conf. Surface Forces, Moscow 2006, p.63

118. W. Piasecki, W. Rudziński "Application of the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport to Investigate Kinetics of Divalent Metal Ion Adsorption onto the Energetically Heterogeneous Surfaces of Oxides and Activated Carbons", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.282 [ISBN 83-227-2570-1]
119. J. Połtowicz, B. Jachimska, K. Pamin, M. Kępczyński "Immobilization of Metalloporphyrins into Self-assembling Systems - Investigation of Physico-chemical Properties", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.146, [ISBN 83-60514-02-X]
120. J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych nitrowanych i perfluorowanych kompleksów ftalocyjaninowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.239-330 [ISBN 83-60514-00-3]
121. J. Połtowicz, K. Pamin, P. Staszyński, J. Haber, J. Noworól, W. Bukowski "Badanie właściwości katalitycznych manganowych kompleksów salenowych z podstawnikami donującymi elektrony do pierścienia w reakcji utleniania cykloalkanów", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.145 [ISBN 83-60514-00-3]
122. J. Połtowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka "Badanie właściwości fizyko-chemicznych i katalitycznych fluorowanych nitrowanych i perfluorowanych metaloporfirynowych", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.143 [ISBN 83-60514-00-3]
123. K. Popović, A. Tripković, A. Kowal, "Comparative study of formic acid oxidation on Pt and PtRu supported catalysts", 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, 2006, S8P-64.
124. N. N. Pozdnyakova, S. V. Nikiforova, J. Rodakiewicz-Nowak, O. E. Makarov, O. V. Turkovskaya "Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by the White Rot Fungus *Pleurotus ostreatus* D1", Abstracts Book. Int. Symp. on Environmental Biotechnology, Leipzig 2006, p.374
125. J. Poźniczek, A. Lubańska, D. Mucha, A. Bielański "Fizykochemiczne i katalityczne własności częściowo podstawionych soli ceszowych $Cs_xH_{6-x}P_2W_{18}O_{62}$ ", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.110, [ISBN 83-60514-00-3]
126. R. Rachwalik, Z. Olejniczak, M. Hunger, B. Sulikowski "Dealumination of Zeolite L: 1H , ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Studies", Mater. 39. Ogólnopolskiego Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków 2006, www.ifj.edu.pl/reports/2006.html

127. R. Rachwalik, B. Sulikowski, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, Z. Olejniczak "Dealumination of Ferrierite: ^1H , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Studies", Book of Abstracts, 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, IkiFP PAN, Kraków 2006, p.33-35
128. R. Rachwalik, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, J. Huang, M. Hunger "Isomerization of α -Pinene on Dealuminated Ferrierite-type Zeolites", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.111-112 [ISBN 83-60514-00-3]
129. M. Radoń, E. Broclawik "Electronic Structure of Cytochrome P450 Active Site (Cpd I): DFT and CASPT2 Modeling", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
130. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "GISAXS Analysis of Iron on Magnesium Oxide", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
131. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, M. Zając, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "Surface Diffusion and Island Growth", Proc. 9th Seminar Diffusion and Thermodynamics of Materials, D&T '06, Brno 2006
132. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, M. Zając, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "GISAXS and XPCS Studies of Island Growth", Proc., 8th Biennial Conf. on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2006, Baden-Baden/Karlsruhe 2006
133. W. Rudziński, W. Płaziński Theoretical Description of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.320 [ISBN 83-227-2570-1]
134. M. Ruszel, B. Grzybowska "Oxidation of CO and of Hydrocarbons on Au Dispersed on Chromites", Mater. 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and Its Applications, Limerick, p.245
135. M. Ruszel, B. Grzybowska, A. Palej, M. Łaniecki, M. Wójtowski "Oxidation of CO and C_3H_6 on Au/Ti-SBA-15 Catalysts", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.115 [ISBN 83-60514-00-3]
136. D. Rutkowska-Żbik, T. H. Rod, U. Ryde "Teoretyczne obliczenia wartości pK_a i potencjałów redox centrów aktywnych w białkach", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.239 [ISBN 83-60514-00-3]

137. D. Rutkowska-Żbik, T. H. Rod, U. Ryde "Opracowanie metodologii wyznaczania zmian energii swobodnej towarzyszącej reakcjom w białkach", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.238 [ISBN 83-60514-00-3]
138. D. Rutkowska-Żbik, R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "DFT Description of Oxygen Activation Process on Co, Mn, Mo Porphyrins", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
139. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Preliminary DFT Studies on (001) TiO₂ Anatase Surface", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M. Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.331 [ISBN 83-227-2570-1]
140. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Preliminary Theoretical Studies on TiO₂ Anatase System", Book of Abstracts. Workshop "Modelling and Design of Molecular Materials", Wrocław 2006, paper P48
141. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, A. Drzewiecka-Matuszek, G. Stochel "DFT Studies on Effect of Central Metal Ions on Properties of Chlorophylls and Porphyrins", Mater. 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology (eds. K. Szaciłowski, G. Stochel), DUJ, Kraków 2006 [ISBN 83-924498-0-0]
142. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, E. M. Serwicka "Kwantowo-chemiczne modelowanie właściwości katalitycznych porfiryny manganowej", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.236 [ISBN 83-60514-00-3]
143. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, E. M. Serwicka "Quantum-Chemical Modeling of Catalytic Properties of Manganese Porphyrins", Book of Abstracts. 35th Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, Faculty of Chemistry (eds. K. Szaciłowski et al.), Faculty of Chemistry Jagiellonian University, Kraków 2006, paper P-30 [ISBN 83-921505-1-1]
144. E. M. Serwicka "Catalysis by Metalloporphyrins Supported on Mesoporous Molecular Sieves - Steric Effects Induced by Nanospace Constraints", Book of Abstracts. European Materials Research Society E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006, p.61
145. M. Skompska, M. A. Vorotyntsev, J. Heine, M. Szklarczyk, A. Kowal "Some Applications of SPM in the Studies of Conducting Polymers" Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IKiFP PAN, Kraków 2006, p.76, [ISBN 83-60514-02-X]
146. J. W. Sobczak, E. Sobczak, M. Krawczyk, M. Hasik, A. Drelinkiewicz "PtL₂ and L₃ Absorption Studies of Pt-Doped Polymers", Proc. 18th IUPAC Conf. on Physical Organic Chemistry, Warszawa 2006

147. N. Spiridis, K. Freindl, P. Hejduk, D. Wilgocka-Ślęzak, M. Witko, J. Korecki "Au Adsorption on Fe₃O₄(001) Surfaces", Proc. European Conf. on Surface Science ECOS 24, Paris 2006, p.85
148. N. Spiridis, K. Freindl, T. Ślęzak, M. Ślęzak, M. Zając, J. Korecki "Nanostruktury Fe na W (110) i W(540)", 4. Sem. "Badania Prowadzone Metodami Skaningowej Mikroskopii Bliskich Oddziaływań STM/AFM 2006", Zakopane 2006, p.82
149. S. Stankov, M. Sladeczek, T. Ślęzak, J. Korecki, N. Spiridis, B. Sepioł, G. Vogl, R. Röhlberger, A. Chumakov, R. Rüffer "UHV Surface Science at the Nuclear Resonance Beamline of the ESRF", Proc. ESRF User Meeting, Grenoble 2006
150. J. Superata, F. Valentini, F. Ricci, P. Warszyński "Preparation and Electrochemical Verification of Electrocatalytic Composite Modified Microelectrodes", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.385, [ISBN 83-60514-00-3]
151. J. Superata, F. Valentini, F. Ricci, P. Warszyński "Cyclic Voltammetric Characterization of Composite Microelectrode Surfaces", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.152, [ISBN 83-60514-02-X]
152. P. Szabelski, T. Pańczyk "Computer Modeling of Dissociative Gas Adsorption on Laser-Roughened Surfaces", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.245 [ISBN 83-227-2570-1]
153. M. Szaleniec, P. Nowak, J. Heider, M. Witko "Anaerobic Hydroxylation of Ethylbenzene Derivates by Ethylbenzene Dehydrogenase – Experiment and Ttheory", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.218-219 [ISBN 83-60514-00-3]
154. M. Szaleniec, P. Nowak, J. Heider, M. Witko "Ethylbenzene Dehydrogenase – Anaerobic Hydroxylation of Aklyraromatic and Alkylheterocyclic Compounds", Mater. 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology (eds. K. Szaciłowski, G.Stochel), DUJ, Kraków 2006 [ISBN 83-924498-0-0]
155. M. Szaleniec, M. Witko, J. Heider "Artificial Neural Networks Systems Based on DFT Parameters and Molecular Field Analysis – Computational Tools for Prediction of Ethylbenzene Dehydrogenase Reaction Kinetics", Mater. Cracow Computational Science Workshop '06, Kraków 2006
156. M. Szaleniec, M. Witko, R. Tadeusiewicz "Prediction of the Ethylbenzene Dehydrogenase reaction kinetics by Comparative Molecular Field Analysis (COMFA) and Artificial Neural Network's Systems Basing on DFT Parameters", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.215-217 [ISBN 83-60514-00-3]

157. M. Szaleniec, M. Witko, R. Tadeusiewicz "Application of Artificial Neural Network's Systems Basing on DHT Parameters and Molecular Field Analysis to Prediction of Ethylbenzene Dehydrogenase Reaction Kinetics", Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
158. K. Szczepanowicz, G. Para, P. Warszyński "Mikroemulsje jako rdzenie do produkcji nanokapsulek", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.238 [ISBN 83-922424-4-0]
159. L. Szyk-Warszyńska A. Trybała, K. Szczepanowicz, Z. Adamczyk, P. Warszyński "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces"; Book of Abstracts. 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006, p.400
160. T. Ślęzak, M. Ślęzak, K. Matlak, T. Klein, K. Schlage, R. Rohlsberger, C. L. Abbe, R. Rüffer J. Korecki "The Influence of Interlayer Exchange Coupling on the Magnetism of Fe(001) Monolayer", Proc. European Conf. on Surface Science ECOS 24, Paris 2006, p.234
161. M. Ślęzak, T. Ślęzak, K. Matlak, M. Zając, N. Spiridis, K. Freindl, J. Korecki "Growth and Magnetism of Fe on Flat and Stepped W(110)", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
162. E. Tabor, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Catalytic Activity of Metalloporphyrins and Their μ -oxo Complexes in Oxidation of Cyclooctane", Proc. 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Hungarian Zeolite Association, Szeged 2006, p.262 [ISBN 963 06 0138 9]
163. E. Tabor, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Deactivation of Catalyst During the Oxidation of Cyclooctane by Metalloporphyrins", 10th Int. Symp. on Catalyst Deactivation, Berlin 2006
164. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Influence of Induction Effect of Substituents in Iron Porphyrins on Their Catalytic Activity in the Oxidation of Cyclooctane", 4th EFCATS School on Catalysis "Catalysts Design – from Molecular to Industrial Level", Tsars Village 2006, p.174
165. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, P. Nowak, J. Haber "Porfiryny żelaza i ich μ -oxo kompleksy jako katalizatory procesu utleniania cykloalkanów", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.151-152 [ISBN 83-60514-00-3]
166. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, P. Nowak, J. Haber "Influence of the Type of Axial Ligand and Substituents on Electrochemical and Catalytic Properties of Cobalt Porphyrins", Book of Abstracts. Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, (eds. W. Barzyk et al.), IkiFP PAN, Kraków 2006, p.117 [ISBN 83-60514-02-X]

167. K. Terpiłowski, M. Krasowska, E. Chibowski, K. Małysa, "Effect of Teflon Roughness Modification on Water Contact Angle and Gas Bubble Attachment", Proc. 10th Ukrainian-Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Lviv 2006, part 2, p.164-167
168. R. Tokarz-Sobieraj, "Theoretical Description of Molybdena Based Catalysts; DFT Cluster Model Study", Book of Abstracts, E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa, Poland, ISBN 83-89585-09-X, p.57
169. R. Tokarz-Sobieraj "Quantum Chemical Description of Surface Oxygen Centers on Molybdenum Based Catalysts. DFT Cluster Model Study", Book of Abstracts, 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, IkiFP PAN, Kraków 2006, p.12
170. R. Tokarz-Sobieraj, D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Theoretical Description of Dioxygen Activation in Porphyrin-based Biomimetic Systems", Mater. 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology (eds. K. Szaciłowski, G.Stochel), DUJ, Kraków 2006, paper P-35 [ISBN 83-924498-0-0]
171. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "Oxygen Activation at Molybdenum Hetero- and Homo- Catalyst DFT Cluster Model Study", Book of Abstracts. 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006, paper O06
172. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Struktura elektronowa MoO₂. Obliczenia periodyczne i klasterowe metodą DFT", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.248 [ISBN 83-60514-00-3]
173. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Electronic Structure of Molybdenum Dioxide. Periodic and Cluster DFT Quantum Chemical Studies", Europhysics Conf. Abstracts, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2006, vol.30A, p.524 [ISBN 2-914771-32-0]
174. R.T okarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Periodic and Cluster DFT Studies on Electronic Structure of Molybdenum Dioxide MoO₂", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p. 361-363 [ISBN 83-227-2570-1]
175. A. Tripković, S. Gojković, K. Popović, J. Lović, A. Kowal "Electrochemical Study of Formic Acid Oxidation on Platinum Electrocatalyst", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.390, [ISBN 83-60514-00-3]
176. A. Tripković, K. Popović, R. Stevanović, R. Socha, A. Kowal "The Effect of Bi UPD on the Formic Acid Oxidation at BiPt Alloy", Book of Abstracts. 5th Conf. on Electrocatalysis, Kotor 2006, p.57

177. D. Tripković, S. Terzić, V. Jovanović, A. Kowal "Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on Oxidized Support", Book of Abstracts. 57th Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Edinburgh 2006, paper S4P-48
178. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, M. Kolasińska, K. Szczepanowicz, P. Warszyński, "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Surface of Modified Surgical Steel", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.244 [ISBN 83-922424-4-0]
179. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, K. Szczepanowicz, M. Nowakowska, P. Warszyński "Permeability of Polyelectrolyte Shells for Fluorescein Containing Microcapsules Suspended in Solution and Attached to a Surface", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.238 [ISBN 83-922424-4-0]
180. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, K. Szczepanowicz, P. Warszyński "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Surface of Modified Surgical Steel", Mater. SURUZ Young Scientists Workshop Surfactants in the Environment, Sudomie 2006, p.13
181. A. Waksmundzka-Góra, A. Drelinkiewicz, W. Makowski, J. W. Sobczak, J. Stejskal "Pd-polianilina(SiO₂), otrzymywanie, fizykochemiczne i katalityczne właściwości", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p.134 [ISBN 83-60514-00-3]
182. A. Waksmundzka-Góra, A. Drelinkiewicz, W. Makowski, J. W. Sobczak, J. Stejskal "Pd-polianilina(SiO₂) – właściwości katalityczne", Mater. Zjazdowe. 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Wydział Chemiczny PG, Gdańsk 2006, p.161 [ISBN 83-922424-4-0]
183. A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Synteza i charakterystyka membran zeolitowych typu BEA", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł. Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków, p. 394-395 [ISBN 83-60514-00-3]
184. M. Witko "Quantum Chemistry as a Tool for Tailoring a Catalyst with Particular Properties", US-Poland Workshop on Nanoscience and Nano-Structured Materials, Poznań 2006, p. 37
185. M. Witko "Modelowanie katalizatorów - chemia kwantowa jako nanotechnologia", Streszczenia. 5. Kongres Technologii Chemicznej, Poznań 2006, p.16
186. M. Witko "Can Quantum Chemistry be Used as a Tailor a Catalyst with Particular Properties?" Conference Book. Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
187. M. Witko "Can One Tailor a Catalyst with Particular Properties?", Book of Abstracts. European Materials Research Society E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006, p.58 [ISBN 83-89585-09-X]

188. M. Witko, J. Goclon, R. Gryboś "Stability of Different V_2O_5 Surfaces - Theoretical Studies", Europhysics Conf. Abstracts, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2006, vol.30A, p.542 [ISBN 2-914771-32-0]
189. M. Witko, P. Hejduk "Electronic Structure of Different V_2O_5 Surfaces - DFT Cluster Studies", Book of Abstracts. 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006, paper P27
190. M. Witko, P. Hejduk, J. Goclon "Stability and Catalytic Activity of Different V_2O_5 Surfaces", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p. 374 [ISBN 83-227-2570-1]
191. W. Witko, R. Tokarz-Sobieraj "Quantum Modeling of Geometric and Electronic Structures of Some Mesogenic Systems", Abstracts. 21st Int. Liquid Crystal Conf. Keystone 2006, p.900
192. E. Włoch, A. Łukaszczyk, M. Homa, Z. Żurek, B. Sulikowski "Synteza powłok ferrierytowych na podkładkach metalowych metodą hydrotermalną in situ i VPT (Vapour-Phase Transfer)", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.401 [ISBN 83-60514-00-3]
193. W. Włodarczyk, A. Gaweł, K. Bahranowski, R. Janik, T. Machej, E. M. Serwicka "Rola pary wodnej w procesie konwersji trichloroetenu na katalizatorze montmorillonitowym", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.206 [ISBN 83-60514-00-3]
194. D. Zabłocka, K. Pamin, D. Mucha, J. Połtowicz, J. Haber "Wpływ zawartości kationów manganu i żelaza w kwasach fosfowolframowym i fosfomolibdenowym na ich właściwości fizykochemiczne", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.350 [ISBN 83-60514-00-3]
195. M. Zając, D. Aernout, K. Freindl, K. Matlak, M. Ślęzak, T. Ślęzak, N. Spiridis, J. Korecki "Structural and Magnetic Properties of Ultrathin Oxide Layers Formed on Fe(001)", Proc. European Conf. on Surface Science ECOS 24, Paris 2006, p.234
196. M. Zając, K. Freindl, K. Matlak, M. Ślęzak, T. Ślęzak, N. Spiridis, J. Korecki "Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy Studies of Ultrathin Fe Films on MgO(001)", Proc. European Conf. on Surface Science ECOS 24, Paris 2006, p.254
197. M. Zając, M. Ślęzak, T. Ślęzak, K. Matlak, N. Spiridis, K. Freindl, D. Aernout, J. Korecki "Magnetic and Structural Properties of Epitaxial Fe/Fe₃O₄/Fe Tri-layers", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006

198. P. Zarzycki, F. Thomas "Theoretical Study of the Acid–base Properties of the Montmorillonite/Electrolyte Interface: Influence of the Surface Heterogeneity and Ionic Strength on the Potentiometric Titration Curves", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, (ed. M Drach), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2006, p.305 [ISBN 83-227-2570-1]
199. J. Zawła, K. Święch, K. Małysa "Velocity of Rising Bubbles as a Method of Detection of Organic Contaminations in Water", Book of Abstracts. 4th Int. Conf. Interfaces Against Pollution, IAP2006, Granada 2006, p.42
200. M. Zembala, Z. Adamczyk, M. Kolasińska, M. Krasowska, A. Michna, P. Warszyński "Probing of Polyelectrolyte Adsorption Layers by Streaming Potential, Particle Deposition and Wettability Measurements", Conf. Materials Abstract. Int. Conf. on Electrokinetic Phenomena, Nancy 2006 p.23-24
201. M. Zembala, C. Dange-Delbaere, C. Filiatre, K. Szczepanowicz, A. Foissy, P. Warszyński "Electrokinetic Characterization of Stability of Zeta Potential of Polycationic Layers", Conf. Materials Abstract. Int. Conf. on Electrokinetic Phenomena, Nancy 2006 p.51
202. I. Zemła, P. Nowak, J. Rodakiewicz-Nowak, J. Kochana "Prosty biosensor do oznaczania fenoli z detekcją amperometryczną na bazie tyrozynazy, Mater. 6. Konferencji Elektroanalitika w Teorii i Praktyce, Kraków 2006, p.54
203. M. Zimowska, H. Pálková, W. Włodarczyk, E. M. Serwicka, F. Kooli "Modyfikacja materiałów ilastych w celu otrzymania układów typu PCH (Porous Clay Heterostructures)", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.42-43 [ISBN 83-60514-00-3]
204. M. Zimowska, J. Plona, A. Michalik-Zym, E. M. Serwicka "Influence of the Synthesis Condition on the Structure of Cu-Mn Layered Double Hydroxides", Book of Abstracts. 3rd Mid-European Clay Conf. (eds. I. Vlahovic, D. Tibljas, G. Durn), Faculty of Science and Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb 2006, p.126
205. M. Zimowska, J. Połtowicz, Z. Czuła, E. M. Serwicka, M. Bazarnik, K. Bahranowski Z. Olejniczak "Właściwości katalityczne układów metaloporfiryna MnTMPyP - aluminowane mezoporowate krzemionki typu FSM", Mater. 38. Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, (ed. Ł Mokrzycki), IkiFP PAN, Kraków, p.138-139 [ISBN 83-60514-00-3]
206. M. Zimowska, E. M. Serwicka, Z. Olejniczak, M. Bazarnik, K. Bahranowski "NMR Study of Aluminated Mesoporous Silicas of FSM-16 Type", Mater. 39. Ogólnopolskiego Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków 2006, www.ifj.edu.pl/conf/mrj06/abstrakty/zimowska_m.pdf.

INNE OPRACOWANIA

Normalizacja

1. Ł. Bratasz, R. Kozłowski "Procedury i instrumenty do pomiaru temperatury powietrza i powierzchni obiektów", propozycja normy europejskiej European Committee for Standardization CEN, Technical Committee 346 Conservation of Cultural Heritage, Work Group 4 Environment
2. Ł. Bratasz, R. Kozłowski "Wytyczne do ogrzewania zabytkowych kościołów", propozycja normy europejskiej European Committee for Standardization CEN, Technical Committee 346 Conservation of Cultural Heritage, Work Group 4 Environment
3. Ł. Bratasz, R. Kozłowski "Zalecane warunki temperatury i wilgotności względnej ograniczające uszkodzenia wywoływane przez mikroklimat", propozycja normy europejskiej European Committee for Standardization CEN, Technical Committee 346 Conservation of Cultural Heritage, Work Group 4 Environment

Dokumentacje

1. E. Gwizdała, P. Gwizdała, W. Kraus, D. Kraus, Z. Malinowska, P. Malinowski "Założenie parkowo-dworskie w Rzeplinie, gm. Skała, pow. krakowski, woj. małopolskie. Inwentaryzacja zieleni, historia dóbr i rodzin ich właścicieli, analiza dendrologiczna, projekt rekompozycji", Dokumentacja konserwatorska zatwierdzona do realizacji, stron. 105, rycin 10, tabel 7, plansz 9, źródeł 56 – Kraków 2006

Bazy danych

1. W. Kraus, „Cytowania prac pracowników IKFP PAN w roku 2005” (~1300 rekordów)
2. W. Kraus, „Ludwik Bruner i jego uczniowie” [część biobibliografii – IKFP PAN i jego krakowscy poprzednicy] (830+65 pozycji)
3. W. Kraus, „Doktoraty „z chemii” w Uniwersytecie Jagiellońskim (do połowy XX wieku)” (263 rekordy z informacjami o przewodach doktorskich z lat 1862-1951)

PRACE W DRUKU

1. Z. Adamczyk., P. Weroński J. Barbasz, M. Kolasińska "Modelling Self-assembling of Colloid Particles in Multilayered Structures", Appl. Surface Sci.
2. A. Adamski, E. Tabor, B. Gil, Z. Sojka "Interaction of NO and NO₂ with the Surface of Ce_xZr_{1-x}O₂ Solid Solutions – Influence of the Phase Composition", Catal Today, 119 (2007) 114-119
3. T. Borowski, S. de Marothy, E. Broclawik, C. Schofield, P. E. M. Siegbahn "Mechanism for Cyclization Reaction by Clavaminc Acid Synthase (CAS). Insights from Modeling Studies", Biochem.
4. E. Broclawik, M. Radoń "Peculiarities of the Electronic Structure of Cytochrome P450 Compound I: CASPT2 and DFT Modeling", J. Chem. Theory Comput.
5. S. Cohen-Addad, M. Krzan, R. Höhler, B. Herzhaft "Rheology of Particle Laden Foams", Phys. Rev. Lett.
6. R.Dula, R. Janik, T. Machej, J. Stoch, R. Grabowski, E. M. Serwicka "Mn-Containing Catalytic Materials for the Total Combustion of Toluene: the Role of Mn Localisation in the Structure of LDH Precursor", Catal. Today, 119 (2007) 327-331
7. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "VO_x Species in Siβ Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", Proc. TOCAT 5
8. S. Dźwigaj, J. Janas, T. Machej, M. Che "Selective Catalytic Reduction of NO by Alcohols on Co- and Fe-Si Beta Catalysts", Catal. Today, 119 (2007) 133-136
9. M. Filek, M. Zembala, A. Dudek, P. Laggner, M. Kriechbaum "Electric and Structural Studies of Hormone Interaction with Chloroplast Envelope Membranes Isolated from Vegetative and Generative Rape", J. Plant Physiol.
10. A. Galińska-Rakoczy, B. Jachimska, H. Strzelecka-Gołaszewska "Mechanizm of Actin Polymerisation by Myosin Subfragment-1 Probed by Dynamic Light Scattering", Bioelectrochem., 70 (2007) 53-57
11. B. Gawel, W. Łasocha "Powder Diffraction Studies of Organoammonium Polymolybdates, Zeit. Kristallograph.
12. B. Gawel, W. Łasocha, M. Zięba "New Inorganic-Organic Composites ZnSe(MXDA)_{1/2}", J. Alloys Comp.
13. A. J. Groszek, E. Lalik, M. Ruszel, J. Haber, B. Grzybowska, M. Gąsior "Argon Enhancing the Catalytic Activity of Au-Based Catalysts", Langmuir
14. R. Gryboś, M. Witko "Influence of Anatase Support on cCatalytic Properties of Vanadium Pentoxide", J. Phys. Chem. B.

15. M. Grzywa, W. Łasocha "Structure Solution from Powder Diffraction Data – Fast and Fully ‘ab initio’ study. Crystal Structure of Potassium and Ammonium Tetraperoxovanadates(V)", *Zeit. Kristallograph.*
16. M. Grzywa, W. Nitek, W. Łasocha "Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Lithium Tetraperoxomolybdate(VI) Tetrahydrate $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Lithium Tetraperoxotungstate(VI) Tetrahydrate $\text{Li}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Mol. Struct.*
17. M. Grzywa, W. Surga, W. Łasocha "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the Zinc Dimolybdate Pentahydrate $\text{ZnMo}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Solid State Chem.*
18. M. D. Guerra Perez, J. Janas, T. Machej, J. Haber, A. E. Lewandowska, J. L. G. Fierro, M. A. Banares "Selective Destruction of Nitrogen Containing Organic Volatile Compounds over Sb-V-O Catalysts", *Appl. Catal. B*
19. J. Gurgul, M. Rams, Ż. Świątkowska, R. Kmiec, K. Tomala "Investigation of Magnetic Properties of $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ by Bulk Magnetic Measurements and Mössbauer Spectroscopy with ^{99}Ru and ^{155}Gd Isotopes", *Phys. Rev. B*, (2006)
20. J. Haber, M. Wojciechowska, M. Zieliński, W. Przystajo "Effect of MgF_2 and Al_2O_3 Supports on the Structure and Catalytic Activity of Copper-manganese Oxide Catalysts", *Appl. Catal. A*
21. B. Jachimska, Z. Adamczyk "Characterization of Rheological Properties of Colloid Zirconia", *J. Eur. Ceramic Soc.*, 27 (2007) 2209-2015
22. Y. Jiang, B. Travis, C. Knutson, J. Zhang, P. Weroński "Numerical Methods for Protocell Simulations" in: "Protocells: Bridging Nonliving and Living Matter" (eds. S. Rasmussen et al.), MIT Press, Boston
23. M. Kolasinska, R. Krastev, P. Warszyński "Characteristics of Polyelectrolyte Multilayers; Effect of PEI Anchoring Layer and Post-treatment after Deposition", *J. Colloid Interface Sci.*, 305 (2007) 46-56
24. M. Krasowska, M. Kolasinska, P. Warszynski, K. Małysa "Influence of Polyelectrolyte Layers Deposited on Mica Surface on Wetting and Bubble Attachment", *J. Phys. Chem. B*
25. M. Krasowska, R. Krastev, M. Rogalski, K. Małysa "Air Facilitated Three Phase Contact Formation at Hydrophobic Solid Surfaces under Dynamic Conditions", *Langmuir*, 23 (2007) 549-557, available on-line 22 November 2006.
26. M. Krasowska, K. Małysa "Wetting Films in Attachment of the Colliding Bubble", *Adv. Colloids Interface Sci.*
27. M. Krasowska, K. Małysa "Kinetics of Bubble Collision and Attachment to Hydrophobic Solids: I. Effect of Surface Roughness", *Intern. J. Mineral Process.*, (2007) available on-line 12 June 2006

28. M. Krasowska, K. Małysa "Influence of Surface Roughness on the Time-scale of the Three Phase Contact Formation by the Bubble Colliding with Hydrophobic Solids", Canadian Metall. Quart.
29. W. Kraus, D. Kraus "Baublisa życie po życiu – krytyczna ocena prób szacunku rozmiarów i wieku dębu", Sylwan
30. W. Kraus, D. Kraus "Zapiski do historii ruchu ochrony przyrody na ziemiach polskich. I. Wokół pojęcia pomnik przyrody w XIX i na początku XX wieku" [A. Okres do wystąpienia Hugo Conwentza (~1900 roku)], Rocznik TNP
31. M. Krzan, J. Zawala, K. Małysa "Development of Steady State Adsorption Distribution over Interface of the Bubble Rising in Solutions of n-Alkanols (C₅, C₈) and n-Alkyltrimethylammonium Bromides (C₈, C₁₂, C₁₆)", Colloids Surf. A, available on line 20 December 2006
32. K. Łątka, J. Gurgul "¹¹⁹Sn Hyperfine Interactions in REAuSn (RE = rare earth)", Nukleonika, (2006)
33. J. Łojewska, M. Messori, A. Lubańska, P. Grimaldi, K. Zięba, L. M. Proniewicz, A. Congiu Castellano "Carbonyl Groups Development on Degraded Cellulose. Correlation between Spectroscopic and Chemical Results", Appl. Phys. A
34. J. Łojewska, M. Messori, A. Lubańska, P. Grimaldi, P. Miśkowiec, L. M. Proniewicz, A. Congiu Castellano "Carbonyl Chromophores Evolution on Degraded Cellulose in Accelerated Ageing FTIR, and UV/VIS/NIR Study", Appl. Phys. Lett.
35. J. Łojewska, M. Molenda, P. Miśkowiec, A. Lubańska "Water Forms in Cellulose as Seen by Differential Scanning Calorimetry", Thermochimica Acta
36. A. Micek-Ilnicka, B. Gil "FTIR and Microbalance Studies of Diammonium Ions Formation in Heteropolyacids", Vibrational Spectrosc.
37. G. Para, P. Warszyński "Cationic Surfactant Adsorption in the Presence of Divalent Ions", Colloids Surf. A
38. J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Influence of Substituents in Manganese Porphyrins on the Selectivity in Oxidation of Cycloalkanes", J. Mol. Catal. A
39. S. Rasmussen, J. Bailey, J. Boncella, L. Chen, G. Collis, S. Colgate, M. DeClue, H. Fellermann, G. Goranovic, Y. Jiang, C. Knutson, P. A. Monnard, F. Mouffouk, P. Nielsen, A. Sen, A. Shreve, A. Tamulis, B. Travis, P. Weroński, J. Zhang, X. Zhou, H. Ziock, W. Woodruff "Assembly of a Minimal Protocell", in: "Protocells: Bridging Nonliving and Living Matter" (eds. S. Rasmussen et al.), MIT Press, Boston
40. J. Rodakiewicz-Nowak, A. Jarosz-Wilkolazka "Catalytic Activity of *Cerrena unicolor* Laccase in Aqueous Solutions of Water-miscible Organic Solvents - Experimental and Numerical Description", J. Mol. Catal. B, available on line 5 October 2006
41. M. Ruszel, B. Grzybowska, M. Łaniecki, M. Wójtowski "Au/Ti-SBA-15 Catalysts in CO and Preferential (PROX) CO Oxidation", Catal. Commun.

42. D. Rutkowska-Żbik, R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "Quantum Chemical Description of Oxygen Activation Process on Co, Mn, and Mo Metalloporphyrins", J. Chem. Theory and Comp.
43. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "From Activation of Dioxygen to Formation of High-Valent Oxo Species. Ab-initio DFT Studies", J. Catal.
44. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, G. Stochel "Theoretical DFT Studies on Interactions of Small Biologically Active Molecules with Isolated Heme Group", J. Comput. Chem.
45. K. Samson, B. Grzybowska "Oxidative Dehydrogenation of iso-Butane on VO_x Oxide Support Catalysts: Effect of the Potassium Additive", Polish J. Chem.
46. A. R. Shaikh, E. Broclawik, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, A. Miyamoto "Oxidation Mechanism for the Metabolism of (S)-N-[1-(3-Morpholin-4-ylphenyl)ethyl]-3-phenylacrylamide on Oxyferryl Active Site in CYP3A4 Enzyme: DFT Modeling", J. Mol. Model.
47. J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "Interaction of Oxygen with Surface of Vanadia Catalysts", J. Catal.
48. R. P. Socha, N. Pommier, J. Fransaer "Effect of Deposition Conditions on the Formation of Silica-silicate Thin Films", Surf. Coatings Technol., (2006)
49. M. Szaleniec, R. Tadeusiewicz, M. Witko "The Selection of Optimal Neural Models for Forecasting of Biological Activity of Chemical Compounds", Neural Networks
50. E. Wenda, A. Bielański "The Phase Diagram of V₂O₅-MoO₃-Ag₂O System. III. Vanadium-rich Part of the Diagram", J. Therm. Anal. Calorim.
51. E. Wenda, A. Bielański "The Phase Diagram of V₂O₅-MoO₃-Ag₂O System. IV. Molybdenum-Rich part of the Diagram", J. Therm. Anal. Calorim.
52. E. Wenda, A. Bielański "The Phase Diagram of V₂O₅-MoO₃-Ag₂O System. V. Phase Diagram of the Ternary System", J. Therm. Anal. Calorim.
53. P. Weroński "Effect of Electrostatic Interaction on Deposition of Colloid on Partially Covered Surfaces. I. Model Formulation", Colloids Surf. A
54. P. Weroński "Effect of Electrostatic Interaction on Deposition of Colloid on Partially Covered Surfaces. II. Results of Computer Simulations", Colloids Surf. A
55. J. Zawala, K. Świąch, K. Małysa "A Simple Physicochemical Method for Detection of Organic Contaminations in Water Reservoirs", Colloids Surf. A
56. M. Zimowska, A. Michalik-Zym, R. Janik, T. Machej, J. Gurgul, R. Socha, J. Podobiński, E. M. Serwicka "Catalytic Combustion of Toluene over Mixed Cu-Mn Oxides", Catal. Today, 119 (2007) 321-326

57. M. Zimowska, A. Michalik-Zym, J. Połtowicz, M. Bazarnik, K. Bahranowski, E. M. Serwicka "Catalytic Oxidation of Cyclohexene over Metalloporphyrin Supported on Mesoporous Molecular Sieves of FSM-16 Type - Steric Effects Induced by Nanospace Constraints", Catal. Today

KSIĄŻKI WYDANE NAKŁADEM INSTYTUTU [z numerem ISBN]

1. Book of Abstracts. International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface" (eds. W. Barzyk, W. Kraus, P. Nowak), ICSC PAS, Kraków 2006 pp.188 [ISBN 83-60514-02-X]
2. Materiały 38. Ogólnopolskiego Kollokwium Katalitycznego (ed. Ł. Mokrzycki), IKiFP PAN, Kraków 2006, pp.414 [ISBN 83-60514-00-3]
3. P. Nowak "Właściwości krystalochemiczne i struktura elektronowa a mechanizm utleniania siarczków metali" IKiFP PAN, Kraków 2006, pp.153 [ISBN 83-920331-9-1]
4. J.Ślarczyński "Adsorpcja i kataliza. Skrypt dla studentów Międzynarodowego Studium Doktoranckiego", (ed. R. Grabowski), IKiFP PAN, Kraków 2006, pp.48 [ISBN 83-60514-01-1]
5. M. Szaleniec "Ethylbenzene Dehydrogenase - Biocatalytic Oxidation of Alkylaromatic and Alkylheteroaromatic Compounds", ICSC PAS, Kraków 2006, pp.237 [ISBN 83-60514-03-8]

OCHRONA WŁASNOŚCI INTELEKTUALNEJ

PATENTY OTRZYMANE

1. T. Machej, H. Sadowska, J. Haber, J. Janas, L. Matachowski, L. Michalski, R. Janik
"Sposób wytwarzania katalizatora do pełnego utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających azot", patent RP wg zgłoszenia P-342582 (udzielony 2006)

UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

WYKŁADY PLENARNE, KEY-NOTE I NA ZAPROSZENIE

1. Z. Adamczyk "Irreversible Adsorption of Nanoparticles and Proteins on Solid Interfaces", US-Poland Workshop on Nanoscience and Nano-Structured Materials, Poznań 2006
2. Z. Adamczyk "Modelling Adsorption Using Colloid Systems - Simulations and Measurements", SURUZ Young Scientists Workshop, Kraków 2006
3. Z. Adamczyk "Dynamic Aspects of Surfactant and Particle Adsorption", SURUZ Young Scientists Workshop, Sudomie 2006
4. K. Bahranowski, E. M. Serwicka "Layered Minerals in Catalysis", 3rd Mid-European Clay Conference, Opatija 2006
5. A. Bielański "Wodór, paliwo przyszłości, przyjazne dla środowiska", 13. Szkoła Problemów Dydaktyki Chemii "Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji", Sucha Beskidzka 2006
6. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh, A. Miyamoto "Iron Sites in Cyp450 Enzymes: Quantum Chemical Modeling", ICQC2006 Satellite Symp. Recent Advances in Theoretical and Spectroscopic Studies on electron Dynamics and Related Phenomena, Sendai 2006
7. A. Chumakov, P. T. Jochym, J. Korecki, J. Łazewski, K. Parliński, R. Röhlberger, R. Rüffer, B. Sepioł, M. Sladeczek, T. Ślęzak, N. Spiridis, S. Stankov, G. Vogl "Vibrational Density of Phonon States in Thin Fe Films on W(110) Measured by Nuclear Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation", ESRF User Meeting, Grenoble 2006
8. B. A. Grzybowska-Świerkosz "Nano-Au Particles and Oxide M_xO_y ($M=V, Mo, Cr$) Clusters Dispersed on Oxide Supports in Oxidation Reactions", European Materials Research Society, E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006
9. B. Grzybowska-Świerkosz, M. Ruszel "Nano-Au/Oxide Support Catalysts in Oxidation Reactions", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
10. M. Kolańska, P. Warszyński, R. Krastev, T. Gutberlet "Probing of Polyelectrolyte Films by X-Ray and Neutron Reflectivity Coupled with Ellipsometry and AFM Imaging", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
11. J. Korecki "Nanostructures Studied with Nuclear Resonant Scattering of SR", 8th Int. School and Symp. on Synchrotron Radiation in Natural Sciences, Zakopane 2006
12. M. Krasowska, K. Małysa "Influence of Surfactant on Stability and Rupture of Thin Liquid Film during Bubble Collision with Hydrophobic Solid Surface" 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006

13. W. Kraus "External Xenobiotic Metabolome of Methanotrophic Bacteria and Metabolic Footprinting in Methylpyridine Derivatives Oxidation", 11th Int. Sci. Conf. "Metal Ions and Other Abiotic Factors in the Environment", Kraków 2006
14. K. Lunkenheimer, K. Winsel, K. Małysa, St. Siegel, K. Geggel "A New Method of Characterization and Standarization of Foam Stability", 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006
15. W. Łasocha "Peak Search and Indexing", 20th Conf. on Applied Crystallography, Summer School on Polycrystalline Structure Determination, Wisła 2006
16. W. Łasocha "Full Pattern Decomposition", 20th Conf. on Applied Crystallography, Summer School on Polycrystalline Structure Determination, Wisła 2006
17. K. Małysa "Wpływ substancji powierzchniowo aktywnych na ruch bańki i przebieg kolizji z różnymi powierzchniami międzyfazowymi", 5. Kongres Technologii Chemicznej, Poznań 2006
18. P. Nowak "Surface Stoichiometry of Lead Sulfide and the Sorption of Xanthates", 209th Meeting of the Electrochemical Society, Denver 2006
19. P. Nowak "Elektrokataliza w ogniwach paliwowych" 1. Szkoła Letnia Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, Kraków 2006
20. E. M. Serwicka "Catalysis by Metalloporphyrins Supported on Mesoporous Molecular Sieves - Steric Effects Induced by Nanospace Constraints", European Materials Research Society, E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006
21. E. M. Serwicka "Catalysis for Environmental Protection", ACENET ERA-NET 2nd Workshop on Clustering, Torremolinos 2006
22. R. Tokarz-Sobieraj "Theoretical Description of Molybdena Based Catalysts; DFT Cluster Model Study", European Materials Research Society, E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006
23. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Periodic and Cluster DFT Studies on Electronic Structure of Molybdenum Dioxide MoO₂", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
24. M. Witko "Modelowanie katalizatorów - chemia kwantowa jako nanotechnologia", 5. Kongres Technologii Chemicznej, Poznań 2006
25. M. Witko "Can Quantum Chemistry be Used as a Tailor a Catalyst with Pparticular Properties?", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
26. M. Witko "Quantum Chemistry as a Tool for Tayloring a Catalyst with Particular Properties", US-Poland Workshop on Nanoscience and Nano-Structured Materials, Poznań 2006

27. M. Witko "Can Quantum Chemistry be Used as a Tailor a Catalyst with Particular Properties?", European Materials Research Society, E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa 2006
28. M. Witko, P. Hejduk, J. Goclon "Stability and Catalytic Activity of Different V_2O_5 Surfaces", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
29. M. Zembala, "Techniki elektrokinetyczne jako narzędzia badań miękkich powierzchni", SURUZ Young Scientists Workshop Electrokinetic Phenomena in Dispersed Systems, Lublin 2006

REFERATY I KOMUNIKATY

1. Z. Adamczyk, K. Jaszczółt, A. Michna, M. Zembala, J. Barbasz, P. Weroński "Nanoparticle Deposition on Surfaces of Controlled Heterogeneity - Creating Media of Desired Architecture" 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006
2. Z. Adamczyk., P. Weroński J. Barbasz, M. Kolasińska "Modelling Self-assembling of Colloid Particles in Multilayered Structures", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
3. J. Barbasz, P. Weroński, Z. Adamczyk "An Efficient Method of Modeling Random (Porous) Media of Controlled Architecture", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
4. J. Barbasz, P. Weroński, M. Kolasińska, Z. Adamczyk "Monte Carlo Random Sequential Adsorption Model in Studies of Multilayer Thin Film Formation", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
5. T. Borowski "Reaction Mechanisms of Selected Non-heme Iron Dioxygenases", Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, Kraków 2006
6. Ł. Bratasz, S. Jakiela, R. Kozłowski "Szok mikroklimatyczny przy przenoszeniu obiektów drewnianych", Konf. "Rola konserwacji zapobiegawczej w muzeach", Polski Komitet Narodowy ICOM i Krajowy Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków, Warszawa 2006
7. Ł. Bratasz, S. Jakiela "Acoustic Emission Sensor to Indicate Risk to Object in Transport", Int. Seminar "Impact of Loan Traffic on Works of Art", Berlin 2006
8. A. Bratek, Z. Adamczyk, B. Jachimska "The Influence of pH and Ionic Strength on the Structure of Polyelectrolytes in Aqueous Solutions", SURUZ Young Scientists Workshop Surfactants in the Environment, Sudomie 2006

9. A. Bratek, Z. Adamczyk, B. Jachimska, T. Jasiński, P. Warszyński "Determining the Structure of Polyacrylic Acid in Aqueous Solutions", SURUZ Young Scientists Workshop Electrokinetic Phenomena in Dispersed Systems, Lublin 2006
10. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh "Oxyferryl Active Site in Cytochrome CYP 3A4: Quantum Chemical Study", Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, IRMM-35, Kraków 2006
11. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh "Oxyferryl Active Site in Cytochrome CYP 3A4: Quantum Chemical Study on Properties and Metabolism Mechanism", Chemical Reactivity Symp., Brussels 2006
12. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh "CYP 3A4: Modeling Substrate Binding and Electronic State of Oxyferryl Active Site Helps to Understand Reactivity" Conf. Modeling & Design of Molecular Materials, Wrocław 2006
13. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh "Iron Heme Sites in Cytochromes – Challenges for Quantum Chemistry", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
14. A. Burkat, M. Derewiński "Preparatyka materiałów mikroporowatych typu MFI w obecności cząstek węgla i polimerów organicznych" 13. Forum Zeolitowe, Polańczyk 2006
15. N. Carmona, E. Herrero, M. Garcia-Heras, A. Kowal, M. Villegas "Historical and Artificially Weathered Glass Surfaces Characterized by Atomic Force Microscopy", ECRS Topical Meeting "Reliability of Ceramics", Kraków 2006
16. A. Chumakov, P. T. Jochym, J. Korecki, J. Łazewski, K. Parliński, R. Röhlberger, R. Rüffer, B. Sepioł, M. Sladeczek, T. Ślęzak, N. Spiridis, S. Stankov, G. Vogl "Lattice Dynamics of an Iron Monolayer", 21st General Conf. EPS Condensed Matter, Division Deutsche Physikalische Gesellschaft, Dresden 2006
17. S. Cohen-Addad, R. Höhler, M. Krzan, M. Marinic, B. Herzhaft "Rigidity Percolation in Foamy Sands", 2006 APS March Meeting, American Physical Society, Baltimore 2006
18. R. Dula, A. Mrzygłód, E. M. Serwicka, R. Socha, R. Janik, T. Machej "Effect of Preparative Conditions on Properties of Supported Manganese Oxides for the Total Combustion of Toluene", 1st Int. Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection & 11th Int. Seminar on Catalytic DeNO_x, Lublin 2006
19. P. E. Dyshlovenko, P. Warszyński "Numerical Study of Electrostatic Colloidal Interaction at Charged Interface", 13th Int. Conf. Surface Forces, Moscow 2006
20. P. E. Dyshlovenko, P. Warszyński "Numerical Study of Electrostatic Colloidal Interaction at Interface", 21st General Conf. EPS Condensed Matter, Division Deutsche Physikalische Gesellschaft, Dresden 2006

21. S. Dźwigaj, M. Che, B. Grzybowska, I. Gressel, K. Samson "Modulation of Catalytic Properties of VSi Zeolite by Controlled Incorporation of V Ions", 5th Tokyo Conf. on Advanced Catalytic Science and Technology, TOCAT 5, Tokyo 2006
22. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "VO_x Species in Siβ Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", . 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006
23. U. Filek, B. Sulikowski, A. Brückner "Vanadium Oxide Supported on Aluminium, Gallium and Indium Oxides: Characterization and Catalytic Performance", 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, Kraków 2006
24. U. Filek, A. Brückner, B. Sulikowski "In situ Spectroscopic Studies of Catalysts Containing Vanadia Species Supported on Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃", 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006
25. M. Grzywa, B. Gawęł, W. Łasocha, "Peak search and indexing. Full pattern decomposition using FULLPROF Program", 20th Conf. on Applied Crystallography, Summer School on Polycrystalline Structure Determination, Wisła 2006
26. B. Gawęł, M. Grzywa, W. Łasocha, A. Rafalska-Łasocha "Nowe metody obliczeniowe w badaniach XRPD", XRD Seminar PANalytical, Kraków 2006
27. J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Właściwości zredukowanych powierzchni V₂O₅: (100), (010), (001). Zastosowanie periodycznej metody DFT", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
28. A. Góra, D. A. Pacheco Tanaka, F. Mizukami, T. M. Suzuki "Low Temperature Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane Assisted with Pore Fill Type Palladium Membrane Reactor", Int. Symp. on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution, Hong-Kong 2006
29. A. Góra, D. A. Pacheco Tanaka, F. Mizukami, T. M. Suzuki "Low Temperature Hydrogen Recovering from Organic Storage Compounds – Application of Pore Fill Type Palladium Membrane", Int. Conf. and Exhibition on Green Chemistry, Kuala Lumpur 2006
30. A. Góra, D. A. Pacheco Tanaka, K. Sato, F. Mizukami, T. M. Suzuki "Low Temperature Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane Assisted with Pore Fill Type Palladium Membrane Reactor", 98th Meeting of Catalysis Society of Japan, Toyama 2006
31. B. Grzybowska-Świerkosz, M. Ruszel "Nano-Au/Oxide Support Catalysts in Oxidation of CO and C₃ Hydrocarbons: AuTiSBA-15 System', COST D36 WG 003 Meeting, Palermo 2006

32. M. Grzywa, B. Gawęł, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha "Badania strukturalne perokso związków metali przejściowych", XRD Seminar PANalytical, Kraków 2006
33. M. Grzywa, W. Łasocha "Tetraperoxo związki Mo(VI), W(VI) i V(V), synteza, struktura krystaliczna i wybrane właściwości", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
34. J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich "Mechanizm działania katalizatora rodowego w reakcji rozkładu podtlenku azotu", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
35. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Reactivity of Different V₂O₅ Surfaces - Cluster DFT Studies", 21st General Conf. EPS Condensed Matter, Division Deutsche Physikalische Gesellschaft, Dresden 2006
36. B. Jachimska "Charakterystyka fizykochemiczna polielektrolitów i białek metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), ruchliwości elektroforetycznej (Laser Doppler Velocimetry) oraz lepkości", zebranie koordynacyjne projektu KBN 3 T09B 083 29, Kraków 2006
37. B. Jachimska, A. Ślósarczyk, Z. Adamczyk, A. Halbina "Physicochemical Characterization of Calcium Phosphates for Medical Applications", Int. Conf. on Modern Materials and Techniques CIMTEC 2006, Acireale 2006
38. J. Janas, T. Machej, J. Haber, M. Che, S. Dźwigaj "Effect of Preparation Method on the State and Role of Cobalt in BEA Zeolite", Int. Annual Meeting. JUMELAGE/GDRI "Catalysis for Environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels", Zakopane 2006
39. J. Janas, T. Machej, M. Che, S. Dźwigaj "Key Role of TetrahedralCo(II) and Fe(III) Species in Selective Catalytic Reduction of NO by Ethanol", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
40. T. Jasiński, W. Barzyk, M. Pietras, P. Warszyński "Effect of Molecular Structure of Surfactant on Surface Potential Isotherms at Air/solution Interface", SURUZ Young Scientists Workshop Electrokinetic Phenomena in Dispersed Systems, Lublin 2006
41. T. Jasiński, W. Barzyk, M. Pietras, P. Warszyński "Effect of Molecular Structure of Surfactant on Surface Potential Isotherms at Air/solution Interface", 10th Ukrainian-Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Lviv 2006
42. V. Kobyzewa, M. Derewiński "Composite Porous Materials Prepared by Controlled Partial Recrystallization of Amorphous Aluminosilicates into FAU Nanodomains", 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Szeged 2006
43. M. Kolasinska, M. Elżbieciak, P. Warszyński "Effect of Polyion Charge on Thickness and Wetting Properties of Polyelectrolyte Multilayers", 8. Krajowa Konferencja Chemii Supramolekularnej, Krutyń 2006

44. M. Kolańska, R. Krastev, T. Gutberlet, P. Warszyński "Neutron Reflectometric and Ellipsometric Studies of Polyelectrolyte Multilayers", 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006
45. A. Kowal, J. Zhang, M. Shao, R. Adzic "Oxidation of Etanol on Metal Oxide-Modified Pt Electrodes", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
46. R. Kozłowski, Ł. Bratasz "Środowisko w muzeach i obiektach zabytkowych. Kierunki standaryzacji przyjęte przez europejski komitet normalizacyjny", Konf. "Rola konserwacji zapobiegawczej w muzeach", Polski Komitet Narodowy ICOM i Krajowy Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków, Warszawa 2006
47. M. Krasowska, K. Małyś "Influence of Surface Roughness on the Time-Scale of Three Phase Contact Formation by Bubble Colliding with Hydrophobic Solids", 6th UBC-McGill-UA Biennal Int. Symp. on Fundamentals of Mineral Process., COM 2006, Montreal 2006
48. M. Krasowska, K. Terpiłowski, E. Chibowski, K. Małyś "Apparent Contact Angles and Time of the Three Phase Contact Formation by the Bubble Colliding with Teflon Surfaces of Different Roughness", 43. Conf. Physicochemical Problems Mineral Processing, Zakopane 2006
49. M. Krzan, J. Zawala, K. Małyś "Interrelation between Development of a Dynamic Structure of the Adsorption Layer and Local Velocities of the Rising Bubble", 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006
50. A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, V. Cortés Corberán "Direct Formation of Phenol from Benzene over Cu-ZSM-5 Systems", 20 Simpósio Ibero-Americano de Catálise (SICAT), Gramado, Rio Grande do Sul 2006
51. W. Łasocha, D. Mucha, "X-Ray Diffraction Analyses of Cements and Pastes – Improvements in the Methodology", ROCEM EC Project Meeting, Kraków 2006
52. W. Łasocha, A. Rafalska-Łasocha "XRay Techniques and Art", Seminar on X-Ray Techniques in Investigations of the Objects of Cultural Heritage, Kraków 2006
53. J. Łojewska, A. Lubańska, P. Miśkowiec, L. M. Proniewicz "Operando FTIR in Modelling Cellulose Degradation Mechanism", 28th European Congr. on Molecular Spectroscopy, Istanbul 2006
54. A. Łukaszczyk, E. Włoch, M. Homa, Z. Żurek, B. Sulikowski "Synteza powłok ferrierytowych na utlenionym podłożu ze stali FeCrAl", 12. Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne "Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej", Szczyrk 2006

55. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Effect of Synthesis Parameters on the Formation and Morphology of ZSM-5 Zeolite Membranes", 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Szeged 2006
56. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Synteza cienkich filmów zeolitowych na bazie zeolitów MFI oraz BEA na powierzchni porowatego Al₂O₃", 13. Forum Zeolitowe, Polańczyk 2006
57. K. Małyś "Dynamika zderzeń baniek z różnymi granicami międzyfazowymi", SURUZ Young Scientists Workshop, Sudomie 2006
58. K. Małyś "Influence of Substrate Modification on Attachment of the Colliding Bubble", COST P21 "Physics of Droplets" Meeting, Darmstadt 2006
59. A. Micek-Ilnicka "Proton Transfer and Kinetics of Catalytic Etyl-tert-butyl Ether (ETBE) Synthesis over Heteropolyacid", 35th Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, Kraków 2006
60. A. Micek-Ilnicka "Kinetyka i mechanizm syntezy ETBE na heteropolikwasie typu Wellsa-Dawsona H₆P₂W₁₈O₆₂", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
61. A. Micek-Ilnicka, E. Lalik "Microcalorimetric Study of Diammonium Ion Formation in Heteropolyacids. Novel Ammonium Salts", 9th European Symp. on Thermal Analysis and Calorimetry, Kraków 2006
62. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Physicochemical Characterization of ZSM-12 Type Zeolite", 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts", Kraków 2006
63. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Isomerization of α -Pinene over Medium-pore Zeolites", 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Szeged 2006
64. P. A. Monnard, J. Bailey, J. Boncella, L. Chen, G. Collis, S. Colgate, M. DeClue, H. Fellerman, G. Goranovic, Y. Jiang, C. Knutson, F. Mouffouk, P. Nielsen, A. Sen, A. Shreve, A. Tamulis, B. Travis, P. Weroński, W. Woodruff, J. Zhang, X. Zhou, H. Ziock, S. Rasmussen "Assembly of a Simple Self-replicating Molecular Aggregate", 4th Astrobiology Science Conf., Washington 2006
65. P. Nowak "Semiconductor Properties of Minerals and their Behavior in Nature and in Mineral Processing", 43. Conf. Physicochemical Problems Mineral Processing, Zakopane 2006
66. P. Nowak, R. P. Socha "Interfacial Impedance of Composite Materials and the CPE (Constant Phase Element) Behaviour of Solid Electrodes", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006

67. G. Para, P. Warszyński "Mechanism of Cationic Surfactants Adsorption in the Presence of Electrolytes", 13th Int. Conf. Surface Forces, Moscow 2006
68. G. Para, J. Węgrzyńska, P. Warszyński "Adsorpcja surfaktantów kationowych w obecności elektrolitów", Sieć Naukowa SURUZ, spotkanie klasterów A i D, Częstochowa 2006
69. V. O. Pashkova, P. Sarv, M. Derewiński "Composite Porous Materials Containing Zeolitic Domains Prepared by Controlled Partial Recrystallization of Amorphous Aluminosilicates", 13. Forum Zeolitowe, Polańczyk 2006
70. R. Rachwałik, B. Sulikowski, M. Hunger "Transformacje węglowodorów monoterpenuowych na zeolitach średnioporowatych", 13. Forum Zeolitowe, Polańczyk 2006
71. M. Radoń, E. Broclawik "Peculiarities of the Electronic Structure of Cytochrome P450 Active Site (Cpd I)", 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology, Kraków 2006
72. A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, A. Jasińska, "Group Portrait in the Chemist's House and Its connection with the History of Chemistry", Seminar on X-Ray Techniques in Investigations of the Objects of Cultural Heritage, Kraków 2006
73. W. Rudziński, W. Płaziński "Theoretical Description of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
74. M. Ruszel, B. Grzybowska "Oxidation of CO and of Hydrocarbons on Au Dispersed on Chromites", 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and its Applications, Limerick 2006
75. M. Skompska, M. A. Vorotyntsev, J. Heine, M. Szklarczyk, A. Kowal "Some Applications of SPM in the Studies of Conducting Polymers", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
76. N. Spiridis, K. Freindl, P. Hejduk, D. Wilgocka-Ślęzak, M. Witko, J. Korecki "Au Adsorption on Fe₃O₄(001) Surfaces", Proc. European Conf. on Surface Science ECOSS 24, Paris 2006, p.85
77. J. Superata "Nanostructured Carbon Composites for Bio-sensing Application", European Network of Excellence IDECAT; WP5 Meeting 'Nanofibrous Materials as Catalysts and Supports', Utrecht 2006
78. M. Szaleniec, P. Nowak, J. Heider, M. Witko "Ethylbenzene Dehydrogenase – Anaerobic Hydroxylation of Alkylaromatic and Alkylheterocyclic Compounds", 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology, Kraków 2006

79. M. Szaleniec, M. Witko, J. Heider "Artificial Neural Networks Systems Based on DFT Parameters and Molecular Field Analysis - Computational Tools for Prediction of Ethylbenzene Dehydrogenase Reaction Kinetics", Cracow Computational Science Workshop '06, Kraków
80. K. Szczepanowicz, G. Para, P. Warszyński "Mikroemulsje jako rdzenie do produkcji nanokapsulek", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
81. K. Szczepanowicz, G. Para, P. Warszyński "Stabilność i własności emulsji w układzie $\text{CHCl}_3(\text{TEOS})/\text{wodne}$ roztwory surfaktantów", SURUZ Young Scientists Workshop Mechanism of Interactions and Stability of the Dispersed Systems (Foams, Emulsions, Suspensions), Wojnowice 2006
82. M. Ślęzak, T. Ślęzak, K. Matlak, M. Zając, N. Spiridis, K. Freindl, J. Korecki "Growth and Magnetism of Fe on Flat and Stepped W(110)", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
83. E. Tabor, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Catalytic Activity of Metalloporphyrins and Their μ -oxo Complexes in Oxidation of Cyclooctane", 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Szeged 2006
84. K. Terpiłowski, M. Krasowska, E. Chibowski, K. Małysa "Effect of Teflon Roughness Modification on Water Contact Angle and Gas Bubble Attachment", 10th Ukrainian-Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Lviv 2006
85. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "Oxygen Activation At Molybdenum Hetero- and Homo- Catalyst DFT Cluster Model Study", 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006
86. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Electronic Structure of Molybdenum Dioxide. Periodic and Cluster DFT Quantum Chemical Studies", 21st General Conf. EPS Condensed Matter, Division Deutsche Physikalische Gesellschaft, Dresden 2006
87. A. Tripković, K. Popović, R. Stevanović, R. Socha, A. Kowal "The Effect of Bi UPD on the Formic Acid Oxidation at BiPt Alloy", 5th Conf. on Electrocatalysis, Kotor 2006
88. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, K. Szczepanowicz, M. Nowakowska, P. Warszyński "Permeability of Polyelectrolyte Shells for Fluorescein Containing Microcapsules Suspended in Solution and Attached to a Surface", 8. Krajowa Konf. Chemii Supramolekularnej, Krutyń 2006
89. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, K. Szczepanowicz, M. Nowakowska, P. Warszyński "Permeability of Polyelectrolyte Shells for Fluorescein Containing Microcapsules Suspended in Solution and Attached to a Surface", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006

90. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, K. Szczepanowicz, P. Warszyński "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Surface of Modified Surgical Steel", SURUZ Young Scientists Workshop Surfactants in the Environment, Sudomie 2006
91. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen "Molecular Dynamics Study of Peptide Nucleic Acid Affinity to Lipid Bilayer", 2006 Materials Research Soc. Fall Meeting, Boston 2006.
92. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen "Molecular Dynamics Simulations of Micellar Dynamics and Stability", Symp. 2006 "Championing Scientific Careers", Los Alamos 2006
93. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen, "Application of Molecular Dynamics Computer Simulations in the Design of a Minimal Self-Replicating Molecular Machine", 6th Understanding Complex Systems Symp. Urbana-Champaign 2006
94. P. Weroński, M. Kolasińska, J. Barbasz, Z. Adamczyk "New Approach to Modeling Multilayer Irreversible Adsorption of Charged Nanospheres", 2006 Materials Research Soc. Fall Meeting, Boston 2006
95. M. Witko, J. Goclon, R. Gryboś "Stability of Different V₂O₅ Surfaces - Theoretical Studies", Deutsche Physikalische Gesellschaft, 21st General Conf. EPS Condensed Matter, Division Deutsche Physikalische Gesellschaft, Dresden 2006
96. W. Witko, R. Tokarz-Sobieraj "Kwantowo-chemiczne obliczenia struktur wybranych mezogenów", 5. Sem. Katowicko-Krakowskie Fizyka Fazy Skondensowanej, Rychwałd 2006
97. M. Zając, M. Ślęzak, T. Ślęzak, K. Matlak, N. Spiridis, K. Freindl, D. Aernout, J. Korecki "Magnetic and Structural Properties of Epitaxial Fe/Fe₃O₄/Fe Tri-layers", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
98. J. Zawala, M. Krzan, K. Małysa "Interrelations between Development of a Dynamic Structure of the Adsorption Layer and Local Velocities of the Rising Bubble", SURUZ Cluster B Meeting, Wojnowice 2006
99. J. Zawala, K. Święch, K. Małysa "Velocity of Rising Bubbles as a Method of Detection of Organic Contaminations in Water", 4th Int. Conf. Interfaces Against Pollution, IAP2006, Granada 2006
100. J. Zawala, K. Święch, K. Małysa "Velocity of the Rising Bubble as a Tool for Monitoring Presence of Organic Contaminants in Water", SURUZ Young Scientists Workshop, Sudomie 2006
101. J. Zawala, K. Święch, K. Małysa "Velocity of the Rising Bubble as a Tool for Monitoring Presence of Organic Contaminations in Waters", SURUZ Meeting Pro-ecological Aspects of Surfactant Research, Sarbinowo 2006

102. J. Zawala, K. Święch, K. Małysa "Prosta i szybka metoda detekcji zanieczyszczeń organicznych w wodach", 2. Ogólnopolska Konf. Naukowo-Techniczna Gospodarka Osadami OSAD 2006, Gdańsk 2006
103. M. Zembala, Z. Adamczyk, M. Kolasińska, M. Krasowska, A. Michna, P. Warszyński "Probing of Polyelectrolyte Adsorption Layers by Streaming Potential, Particle Deposition and Wettability Measurements", Int. Conf. on Electrokinetic Phenomena, Nancy 2006
104. M. Zimowska, H. Pálková, W. Włodarczyk, E. M. Serwicka, F. Kooli "Modyfikacja materiałów ilastych w celu otrzymania układów typu PCH (Porous Clay Heterostructures)", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
105. M. Zimowska, E. M. Serwicka "Design of Novel Porous Catalysts Based on Layered Materials and Their Catalytic Applications", IDECAT Network of Excellence WP5 Workshop Nanoporous Materials as Tailored Reacting Space, Garching bei München 2006
106. M. Zimowska, E. M. Serwicka "Novel Catalysts Based on Organometallic Macrocycles Supported on Porous Structures Derived from Layered Minerals", IDECAT Network of Excellence WP6 Workshop Silica Immobilised Catalysts: Chemical and Biological Applications, Firenze 2006
107. M. Zimowska, E. M. Serwicka, D. Su "Novel Catalysts Based on Organometallic Macrocycles Supported on Porous Structures Derived from Layered Minerals", IDECAT Network of Excellence WP5 and WP3 Report Seminars, Prague 2006

POSTERY

1. Z. Adamczyk, P. Weroński, J. Barbasz, M. Kolasińska "New Modeling Method of Random Materials", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
2. J. Barbasz, P. Weroński, Z. Adamczyk, M. Kolasińska "Theoretical Simulations and Ellipsometric Measurements of Forming Multilayer Structures of Controlled Architecture", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
3. W. Barzyk, T. Jasiński "Electric Surface Potential Measurements as a Tool of Investigating Self-organization of Soluble (Gibbs) and Insoluble Monolayers at the Air/water Interface", 10th Ukrainian-Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Lviv 2006
4. M. Bazarnik, M. Zimowska, K. Bahrnowski, A. Michalik, E. M. Serwicka "Incorporation of Al into Mesoporous Silica Materials of FSM-16 Type", 7th Int. Conf. of Ph.D. Students and Young Scientists, Modra-Harmónia 2006
5. T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, M. Pańczyk, J. Ryczkowski, T. Pańczyk, K. Stolecki "Influence of Calcination Temperature on the Catalytic Properties of Nickel Catalysts with Modified Support Composition", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006

6. T. Borowski, M. Blomberg, E. Broclawik, C. Schofield, P. Siegbahn "Theoretical Insights into the Product Specificity of Clavaminic Acid Synthase (MD Study)", Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, IRMM-35, Kraków 2006
7. T. Borowski, M. Blomberg, E. Broclawik, C. Schofield, P. Siegbahn "Theoretical Insights into the Product Specificity of Clavaminic Acid Synthase (MD Study)", Chemical Reactivity Symp., Brussels, April 2006
8. T. Borowski, M. Blomberg, E. Broclawik, C. Schofield, P. Siegbahn "Teoretyczne badania specyficzności syntazy klawaminianu przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
9. T. Borowski, V. Georgiev, P. E. M. Siegbahn "DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Intra- and Extradiol Dioxygenases, 12th Int. Congr. on Quantum Chemistry, Kyoto 2006
10. T. Borowski, V. Georgiev, P. E. M. Siegbahn "DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Intra- and Extradiol Doxygenases" 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology, Kraków 2006
11. T. Borowski, V. Georgiev, P. E. M. Siegbahn " DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Intra- and Extradiol Doxygenases", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
12. T. Borowski, V. Georgiev, P. E. M. Siegbahn "DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Intra- and Extradiol Doxygenases", Conf. Modeling & Design of Molecular Materials, Wrocław 2006
13. A. Bratek, Z. Adamczyk, B. Jachimska, T. Jasiński, P. Warszyński "Nanoparticle Deposition on Surfaces of Controlled Heterogeneity - Creating Media of Desired Architecture" 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006
14. E. Broclawik, M. Radoń, A. R. Shaikh, A. Miyamoto "Enzymatic Activity of CYP450: Quantum Chemical Modeling", 13th Int. Congr. on Quantum Chemistry, Kyoto 2006
15. A. Burkat, M. Derewiński "Otrzymywanie układów multimodalnych na bazie zeolitów o strukturze MFI", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
16. A. Burkat. M. Derewiński "Wykorzystanie polimeru organicznego jako czynnika generującego mezo-/makropory w kryształach zeolitu ZSM-5 oraz silikalitu-1", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
17. N. Carmona, A. Kowal, J. Rincon, M. Villegas "Application of AFM Technique for the Determination of Nano- and Microstructure on Chemically Damaged Historical and Model Glasses", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006

18. A. Chumakov, J. Korecki, B. Sepioł, T. Ślęzak, S. Stankov, M. Zając "Phonons Near the Fe(110) Surface – NIS Studies", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
19. B. Cojocaru, C. Ciuculescu, V. I. Pârvulescu, U. Filek, A. Mohamed, H. Hamdan, B. Sulikowski "Liquid Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol on HPW/SBA-15 Catalysts", 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006
20. R. Dula, D. Mucha, B. Napruszewska, E. M. Serwicka "Ewolucja termiczna syntetycznych hydrotalkitów typu Ni-Mg-Mn", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
21. S. Dźwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson "VO_x Species in Siß Zeolite in Oxidative Dehydrogenation of Propane", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
22. Th.Fickenscher, S. Rayaprol, R. Pöttgen, J. von Appen, R. Dronskowski, K. Łątka, J. Gurgul "Chemical Bonding, Magnetic and Spectroscopic Properties of GdRu₂SiC", FKC 2006 "Modellierung in der Festkörperund Materialchemie", Aachen 2006
23. U. Filek, B. Cojocaru, V. I. Pârvulescu, A. Mohamed, H. Hamdan, B. Sulikowski "12-Tungstophosphoric Acid Supported on SBA-15 as Catalysts in Liquid Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol", 8th Pannanian Int. Catalysis Symp. "Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region", Szeged 2006
24. U. Filek, B. Sulikowski, A. Brückner "Vanadium Oxide Supported on Aluminium, Gallium and Indium Oxides: Characterization and Catalytic Performance", 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, Kraków 2006
25. U. Filek, B. Sulikowski, A. Brückner "In situ Spectroscopic Studies of VO_x/Ga₂O₃ Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
26. J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Oxygen Vacancies at (001) V₂O₅ Surfaces. Periodic DFT Studies", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
27. J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Relative Stability of V₂O₅ Surfaces: (100), (010), (001)", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
28. J. Goclon R. Gryboś, M. Witko "Właściwości zredukowanych powierzchni V₂O₅: (100), (010), (001). Zastosowanie periodycznej metody DFT", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006

29. L. Góra, B. Sulikowski, E. M. Serwicka "Formation of Structured Silicalite-I / ZSM-5 Composites by a Self-assembled Process", 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006
30. R. Grabowski, J. Słoczyński "Kinetyka utleniającego odwodornienia propanu na naniesionych katalizatorach wanadowych czystych i dotowanych potasem", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
31. E. Greiner-Wronowa, A. Kowal "AFM Complementary Study of Historical Glass Phase Separation and Volume Corrosion Deformation Due to Artificial Alternation Process, Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
32. A. J. Groszek, E. Lalik "Interactions of Hydrogen and Noble Gases with Metallic Gold", International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
33. A. J. Groszek, E. Lalik "Interaction of Hydrogen and Noble Gases with Metallic Gold", 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and its Applications, Limerick 2006
34. A. J. Groszek, E. Lalik, J. Haber "Interaction of Hydrogen and Helium with Gold and Palladium", Surface Reactivity and Catalysis Group Royal Society of Chemistry Annual Conf. SURCAT 2006, Cardiff 2006
35. M. Grzywa, W. Łasocha "Preparation and Crystal Structure of Tetraperoxo Complexes of Mo (VI) and V(V)", Frühjahrssymposium 2006, Konstanz 2006
36. M. Grzywa, W. Przybylski, R. Gryboś, W. Łasocha "X-ray Investigation of Cs[VO(O₂)₂bpy] · H₂O by Powder Diffraction Methods", 48th Zjazd Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego, Wrocław 2006
37. J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, M. SZynkowska, J. Rogowski, Z. Olejniczak "Zastosowanie metody ToF-SIMS do badania strukturalnych soli cesowych kwasu fosforowolframowego H₃PW₁₂O₄₀", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
38. J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, M. Zembala, B. Gil, E. Lalik, A. Kozłowska "Wpływ reagenta na strukturę trzeciorzędową i własności sorpcyjne soli Cs₂HPW₁₂O₄₀" 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
39. J. Haber, T. Machej, M. Nattich, J. Janas, J. Kryściak "Wpływ prekursorów na aktywność katalizatora rodowego", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
40. J. Haber, W. Turek, A. Krowiak, A. Śniechota "Ocena właściwości redoksoowych katalizatorów tlenkowych na podstawie różnych reakcji tesowych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

41. J. Haber, M. Wojciechowska, M. Zieliński, W. Przystajko "Wpływ nosników MgF_2 , Al_2O_3 na strukturę i właściwości katalityczne tlenkowych układów miedziowo-magnezowych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
42. P. Hejduk, J. Goclon, R. Gryboś, M. Witko "Electronic Structure of V_2O_5 - DFT Study of Low-indices Surfaces", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
43. P. Hejduk, M. Witko "Charakterystyka centrów aktywnych na różnych powierzchniach V_2O_5 ", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
44. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Hydrogen Adsorption at V_2O_5 Surfaces: DFT Cluster Studies", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
45. P. Hejduk, M. Witko, K. Hermann "Electronic Structure of Different V_2O_5 Surfaces - DFT Cluster Studie", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
46. M. Hermanowska, A. Kotarba, K. Samson, A. Klisińska, B. Grzybowska-Świerkosz "Tlenkowe katalizatory do utleniającego odwodornienia niższych alkanów domieszkowane potasem: właściwości elektronowe i katalityczne", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
47. B. Jachimska, Z. Adamczyk, T. Jasiński, P. Warszyński "In situ Conformation of Flexible Polyelectrolyte Chains: Polyallylamine Hydrochloride (PAH)" Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
48. S. Jakiela, Ł. Bratasz, R. Kozłowski, K. Cieślak, Z. Olejniczak, P. Brimblecombe, I. Harris "Climate Risk Indices for Wooden Cultural Objects", 7th European Commission Conf. "Sauveur" Afeguarded Cultural Hetitage, Understanding and Viability for the Enlarged Europe, Prague 2006
49. J. Janas, T. Machej, M. Che, S. Dźwigaj "Influence of Type of Reducer and Transition Metal on the Selective Catalytic Reduction of NO to N_2 ", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
50. A. Jarosz-Wiłożazka, A. Olszewska, J. Rodakiewicz-Nowak, J. Luterek "Catalytic Activity of Versatile Peroxidase from *Bjerkandera fumosa* and Its Use in Dyes Decolourization, 3rd European Meeting in Oxizymes, Oeiras 2006
51. R. Karcz, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Synteza i właściwości fizykochemiczne rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych soli tetrabutylamonowych kwasu fosforowolframowego z różnymi metalami przejściowymi", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
52. R. Karcz, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Inorganic Analogues of Porphyrins - Tetrabutylammonium Salts of Transition Metal Modified Monolacunary Keggin Anions. Properties and Application for Liquid Phase Oxidation", 4th EFCATS School on Catalysis "Catalysts Design – from Molecular to Industrial Level", Tsars Village 2006

53. M. Kępczyński, K. Nawalany, M. Nowakowska, J. Połtowicz, B. Jachimska, K. Pamin "Synteza i właściwości fizykochemicznych porfiryn z grupami hydroksylowymi. Oczyszczanie i nanoszenie na PEG", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
54. A. Klisińska, A.-S. Mamede, E. M. Gaigneaux "Spin-coating of Mixed Citrate Complexes as a Versatile Route to Prepare Films of Transition Metal Multi-element Oxide Model Catalysts with Controlled Formulation and Crystalline Structure", 9th Int. Symp. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve 2006
55. V. Kobyzewa, M. Derewiński "Synteza oraz spektroskopowa i mikroskopowa charakterystyka układów kompozytowych FAU/amorficzny glinokrzemian", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
56. V. Kobyzewa, P. Sarv, M. Derewiński "Composite Porous Materials Prepared by Controlled, Partial Recrystallization of Amorphous Aaluminosilicates into FAU Nanodomains", 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006
57. M. Kolasinska, M. Krasowska, P. Warszyński, K. Małysa "Influence of Polyelectrolyte Layers Deposited on Mica Surface on Wetting and Bubble Attachment", 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006
58. A. Kowal, N. Matić, T. Vidaković, D. Mucha, M. Kopczyk "Nickel Electrodes with Deposited Ag Clusters Characterized by Means of AFM, STM, XRD and Electrochemical Methods", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
59. A. Kowal, J. Zhang, M. Shao, R. Adzic "New Catalyst for Electrochemical Oxidation of Etanol: Pt/Rh/SnO₂", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
60. A. Kozak, A. Waksmundzka-Góra, M. Urban, J. Noworól, A. Bukowska, W. Bukowski, A. Drelinkiewicz "Pd-modyfikowane żywice metakrylanowe, synteza, właściwości fizykochemiczne i katalityczne", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
61. A. Kozak, A. Waksmundzka-Góra, M. Urban, J. Noworól, A. Bukowska, W. Bukowski, A. Drelinkiewicz "Właściwości katalityczne i fizykochemiczne układów Pd-żywice metakrylanowe", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
62. A. Król, J. W. Sobczak, A. Drelinkiewicz "Katalityczne właściwości Pd/polianilina i Pd/poli(4-winylopirydyna) w uwodornieniu 2-butyń-1,4-diolu", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
63. A. Król, J. W. Sobczak, A. Drelinkiewicz "Fizykochemiczne i katalityczne właściwości układów Pd/poli(4-winylopirydyna) i Pd/polianilina; uwodornianie 2-butyń-1,4-diolu", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

64. A. Królicka, A. Bobrowski, A. Kowal "Voltammetric and AFM Characterization of Bismuth Film Electrodeposition", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
65. M. Krzan, S. Cohen-Addad, R. Höhler, "Viscoelastic Behaviour and Stability of Particle Laden Foams", 6th European Conf. on Foams, Emulsions and Applications EUFOAM 2006, Potsdam 2006
66. E. Lalik, A. J. Groszek, M. Ruszel, J. Haber, B. Grzybowska, M. Gąsior "Argon Enhancing the Catalytic Activity of Au-Based Catalyst", 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and its Applications, Limerick 2006
67. E. Lalik, A. J. Groszek, M. Ruszel, J. Haber, B. Grzybowska, M. Gąsior "Enhancement of Catalytic Activity of Supported Au Catalysts by Contact with Noble Gases", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
68. A. Lubańska, J. Łojewska, A. Bielański "Badania FTIR addycji etanolu do izobutenu na katalizatorach Dawsona-Wellsa", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
69. E. Luchter-Wasylewska, S. Bem, W. Ostrowski, A. Kowal "Different Quaternary Structures of Human Prostatic Acid Phosphatase Observed by AFM", Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
70. W. Łasocha, M. Grzywa, B. Gawęł, A. Rafalska-Łasocha "Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Possibilities and Difficulties", 10th European Powder Diffraction Conf., Geneve 2006
71. J. Łazewski, J. Korecki "Phonon Density of States at Fe(110) and Fe(001) Surfaces", Proc. European Conf. on Surface Science ECOSS 24, Paris 2006
72. T. Machej, H. Sadowska, R. Janik, W. Rojek "Katalityczne utlenianie sadzy z silników Diesla", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
73. H. Macura, A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Preparatyka cienkich filmów zeolitowych typu MFI na nośnikach korundowych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
74. A.-S. Mamede, A. Klisińska, E. M. Gaigneaux "Bismuth Molybdates Model Catalysts with Controlled Crystallinities Spin-Coated on Si(100)", 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006
75. A. Micek-Ilnicka "Kinetyka i mechanizm syntezy ETBE na heteropolikwasie typu Wellsa-Dawsona $H_6P_2W_{18}O_{62}$ ", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

76. P. Miśkowicz, J. Łojewska, A. Lubańska, L. M. Proniewicz "Quantum Mechanical Computational Methods as an Effective Tool for Analyses of FTIR Spectra of Cellulose and Its Degraded Derivatives", 28th European Congr. on Molecular Spectroscopy, Istanbul 2006
77. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Physicochemical Characterization of ZSM-12 Type Zeolite", 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts", Kraków 2006
78. Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski "Synteza, charakterystyka ZSM-12 i jego zastosowanie w reakcji izomeryzacji α -pinenu", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
79. A. Mrzygłód, R. Dula, E. M. Serwicka, R. Janik, T. Machej "Katalizatory manganowe na nośnikach otrzymanych z prekursorów hydrotalkitowych Mg-Al do całkowitego spalania toluenu", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
80. D. Nikolova, A. Kozłowska, R. Edreva-Kardijeva, E. M. Serwicka "A Texture Study of the (K)(Ni)W/ γ -Al₂O₃ Water-Gas Shift Catalysts", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
81. I. Nowak, M. Misiewicz, M. Ziolk, A. Kubacka, V. Cortés Corberán, B. Sulikowski, "Epoxidation Properties of Niobium and Gallium Oxide Systems Supported on MCM-41 Type Materials", 2nd CONCORDE Coordination Action Conf. Nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis, Thessaloniki 2006
82. P. Nowak, J. Kochana "Use of Tyrosinase Immobilized in Titania Gel for Determination of Phenolic Compounds", Conf. Bioanalytica – Analytical Systems for Bioanalytes Determination, Łańsk-Olsztyn 2006
83. A. Orzechowska-Zięba, A. Nodzeński, P. Baran, A. Krzyżanowski, E. Lalik "Ciepła sorpcji heptanu i 1-heptenu na węglach kamiennych i węgla aktywnym", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
84. A. Pacuła, J. Kryściak-Czerwenka, Z. Olejniczak, E. M. Serwicka "Stopień dyspersji i stabilność heteropolikwasów osadzonych na nośnikach montmorillonitowych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
85. A. Pacuła, K. Pamin, J. Połtowicz, E. M. Serwicka "Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i katalitycznych syntetycznych analogów hydrotalkitu interkalowanych heteropolianionami", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
86. H. Pálková, M. Zimowska, E. Serwicka, F. Kooli "Influence of the Synthesis Conditions on the Physico-chemical Characterisations of Porous Clay Heterostructures", 3rd Mid-European Clay Conf., Opatija 2006

87. K. Pamin, J. Połtowicz, R. Janik, T. Machej, J. Haber "Sole kobaltowe kwasów fosfowolframowego i fosfomolibdenowego jako katalizatory do reakcji całkowitego spalania lotnych zanieczyszczeń organicznych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
88. T. Pańczyk, W. Rudziński "Adsorption Kinetics on Geometrically Irregular Structures Studied Using the Statistical Rate Theory Approach", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
89. T. Pańczyk, T. Warzocha, W. Rudziński "Equilibrium Flux of Gas Molecules to a Fractal/Rough Surface. A Molecular Dynamics Study", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
90. W. Piasecki, W. Rudziński "Application of the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport to Investigate Kinetics of Divalent Metal Ion Adsorption onto the Energetically Heterogeneous Surfaces of Oxides and Activated Carbons", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
91. J. Połtowicz, B. Jachimska, K. Pamin, M. Kępczyński "Immobilization of Metalloporphyrins into Self-assembling Systems - Investigation of Physico-chemical Properties: Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
92. J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych nitrowanych i perfluorowanych kompleksów ftalocyjaninowych 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
93. J. Połtowicz, K. Pamin, P. Staszyński, J. Haber, J. Noworól, W. Bukowski "Badanie właściwości katalitycznych manganowych kompleksów salenowych z podstawnikami donującymi elektrony do pierścienia w reakcji utleniania cykloalkanów", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
94. J. Połtowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka "Badanie właściwości fizyko-chemicznych i katalitycznych fluorowanych nitrowanych i perfluorowanych metaloporfirynowych", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
95. K. Popović, A. Tripković, A. Kowal "Comparative Study of Formic Acid Oxidation on Pt and PtRu Supported Catalysts", 57th Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Edinburgh 2006
96. N. N. Pozdnyakova, S. V. Nikiforova, J. Rodakiewicz-Nowak, O. E. Makarov, O. V. Turkovskaya "Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by the White Rot Fungus *Pleurotus ostreatus* D1", Int. Symp. on Environmental Biotechnology, Leipzig 2006
97. J. Poźniczek, A. Lubańska, D. Mucha, A. Bielański "Fizykochemiczne i katalityczne własności częściowo podstawionych soli cezowych $Cs_xH_{6-x}P_2W_{18}O_{62}$ ", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

98. R. Rachwalik, Z. Olejniczak, M. Hunger, B. Sulikowski "Dealumination of Zeolite L: ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Studies", 39. Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków 2006
99. R. Rachwalik, B. Sulikowski, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, Z. Olejniczak "Dealumination of Ferrierite: ^1H , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Studies", 4th CONCORDE Workshop CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe on New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts, Kraków 2006
100. R. Rachwalik, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, J. Huang, M. Hunger "Isomerization of α -Pinene on Dealuminated Ferrierite-type Zeolites", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
101. M. Radoń, E. Broclawik "Peculiarities of the Electronic Structure of Cytochrome P450 Active Site (Cpd I): DFT and CASPT2 Modeling", Conf. Modeling & Design of Molecular Materials, Wrocław 2006
102. M. Radoń, E. Broclawik "Electronic Structure of Cytochrome P450 Active Site (Cpd I): DFT and CASPT2 Modeling", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
103. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "GISAXS Analysis of Iron on Magnesium Oxide", Proc. Workshop on Diffusion, Phonons and Magnetization Dynamics on Surfaces and Multilayers, Kraków 2006
104. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, M. Zając, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "Surface Diffusion and Island Growth", Proc. 9th Seminar Diffusion and Thermodynamics of Materials, D&T '06, Brno 2006
105. R. Reitering, B. Pfau, L.-M. Stadler, S. Stankov, M. Zając, N. Spiridis, B. Sepioł, F. Zontone, J. Korecki "GISAXS and XPCS Studies of Island Growth", Proc., 8th Biennial Conf. on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2006, Baden-Baden/Karlsruhe 2006
106. M. Ruszel, B. Grzybowska "Oxidation of CO and of Hydrocarbons on Au Dispersed on Chromites", 4th Int. Conf. on Gold Science, Technology and its Applications, Limerick 2006
107. M. Ruszel, B. Grzybowska, A. Palej, M. Łaniecki, M. Wójtowski "Oxidation of CO and C_3H_6 on Au/Ti-SBA-15 Catalysts", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
108. D. Rutkowska-Żbik, T. H. Rod, U. Ryde "Teoretyczne obliczenia wartości pK_a i potencjałów redox centrów aktywnych w białkach", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

109. D. Rutkowska-Żbik, T. H. Rod, U. Ryde "Opracowanie metodologii wyznaczania zmian energii swobodnej towarzyszącej reakcjom w białkach", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
110. D. Rutkowska-Żbik, R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko "DFT Description of Oxygen Activation Process on Co, Mn, Mo Porphyrins", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
111. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Preliminary Theoretical Studies on TiO₂ Anatase System", Workshop "Modelling and Design of Molecular Materials", Wrocław 2006
112. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Preliminary DFT Studies on (001) TiO₂ Anatase Surface", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
113. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, A. Drzewiecka-Matuszek, G. Stochel "DFT Studies on Effect of Central Metal Ions on Properties of Chlorophylls and Porphyrins", 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology, Kraków 2006
114. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, E. M. Serwicka "Quantum-Chemical Modeling of Catalytic Properties of Manganese Porphyrins", Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, IRMM-35, Kraków 2006
115. D. Rutkowska-Żbik, M. Witko, E. M. Serwicka "Kwantowo-chemiczne modelowanie właściwości katalitycznych porfiryny manganowej", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
116. J. W. Sobczak, E. Sobczak, M. Krawczyk, M. Hasik, A. Drelinkiewicz "PtL₂ and L₃ Absorption Studies of Pt-Doped Polymers", 18th IUPAC Conf. on Physical Organic Chemistry, Warszawa 2006
117. N. Spiridis, K. Freindl, T. Ślęzak, M. Ślęzak, M. Zając, J. Korecki "Nanostruktury Fe na W (110) i W(540)", 4. Sem. "Badania Prowadzone Metodami Skaningowej Mikroskopii Bliskich Oddziaływań STM/AFM 2006", Zakopane 2006, p.82
118. J. Superata, F. Valentini, F. Ricci, P. Warszyński "Preparation and Electrochemical Verification of Electrocatalytic Composite Modified Microelectrodes", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
119. J. Superata, F. Valentini, F. Ricci, P. Warszyński "Cyclic Voltammetric Characterization of Composite Microelectrode Surfaces, Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
120. S. Stankov, M. Sladeczek, T. Ślęzak, J. Korecki, N. Spiridis, B. Sepioł, G. Vogl, R. Röhlberger, A. Chumakov, R. Rüffer "UHV Surface Science at the Nuclear Resonance Beamline of the ESRF", Proc. ESRF User Meeting, Grenoble 2006
121. P. Szabelski, T. Pańczyk "Computer Modeling of Dissociative Gas Adsorption on Laser-Roughened Surfaces, 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006

122. M. Szaleniec, P. Nowak, J. Heider, M. Witko "Anaerobic Hydroxylation of Ethylbenzene Derivates by Ethylbenzene Ddehydrogenase – Eexperiment and Theory", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
123. M. Szaleniec, M. Witko, R. Tadeusiewicz "Application of Artificial Neural Network's Systems Basing on DHT Parameters and Molecular Field Analysis to Prediction of Ethylbenzene Dehydrogenase Reaction Kinetics", Central European Symp. on Theoretical Chemistry CEST 2006, Zakopane 2006
124. M. Szaleniec, M. Witko, R. Tadeusiewicz "Prediction of the Ethylbenzene Dehydrogenase reaction kinetics by Comparative Molecular Field Analysis (COMFA) and Artificial Neural Network's Systems Basing on DFT Parameters", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
125. L. Szyk-Warszyńska, A. Trybała, K. Szczepanowicz, Z. Adamczyk, P. Warszyński "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Surface of Homogeneous and Heterogeneous Surfaces", 20th Conf. of European Colloid and Interface Soc. and 18th European Chemistry at Interfaces Conf., Budapest 2006
126. T. Ślęzak, M. Ślęzak, K. Matlak, T. Klein, K. Schlage, R. Rohlsberger, C. L. Abbe, R. Rüffer J. Korecki "The Influence of Interlayer Exchange Coupling on the Magnetism of Fe(001) Monolayer", Proc. European Conf. on Surface Science ECOS 24, Paris 2006, p.234
127. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber "Influence of Induction Effect of Substituents in Iron Porphyrins on Their Catalytic Activity in the Oxidation of Cyclooctane", 4th EFCATS School on Catalysis "Catalysts Design – from Molecular to Industrial Level", Tsars Village 2006
128. E. Tabor, K. Pamin, J. Połtowicz, J. Haber "Deactivation of Catalyst Dduring the Oxidation of Cyclooctane by Metalloporphyrins", 10th Int. Symp. on Catalyst Deactivation, Berlin 2006
129. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, P. Nowak, J. Haber "Porfiryny żelaza i ich μ -oxo kompleksy jako katalizatory procesu utleniania cykloalkanów", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
130. E. Tabor, J. Połtowicz, K. Pamin, P. Nowak, J. Haber "Influence of the Type of Axial Lligand and Ssubstituents on Electrochemical and Catalytic Properties of Cobalt Porphyrins" Int. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków 2006
131. R. Tokarz-Sobieraj, D. Rutkowska-Żbik, M. Witko "Theoretical Description of Dioxygen Activation in Porphyrin-Based Biomimetic Systems", 3rd Central European Conf. Chemistry Towards Biology, Kraków 2006
132. R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko, R. Gryboś "Struktura elektronowa MoO₂. Obliczenia periodyczne i klasterowe metodą DFT", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

133. A. Tripković, S. Gojković, K. Popović, J. Lović, A. Kowal "Electrochemical Study of Formic Acid Oxidation on Platinum Electrocatalyst" 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
134. D. Tripković, S. Terzić, V. Jovanović, A. Kowal "Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on Oxidized Support", 57th Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Edinburgh 2006
135. A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, M. Kolasińska, K. Szczepanowicz, P. Warszyński "Deposition of Model Microcapsules with Polyelectrolyte Shells on Surface of Modified Surgical Steel" 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
136. R. Vyskocilova, R. Kozłowski Roman Cement – a Ainder with History and Future", 7th European Commission Conf. "Sauveur" Afeguarded Cultural Hetitage, Understanding and Viability for the Enlarged Europe, Prague 2006
137. A. Waksmundzka-Góra, A. Drelinkiewicz, W. Makowski, J. W. Sobczak, J. Stejskal "Pd-polianilina(SiO₂), otrzymywanie, fizykochemiczne i katalityczne właściwości", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
138. A. Waksmundzka-Góra, A. Drelinkiewicz, W. Makowski, J. W. Sobczak, J. Stejskal "Pd-polianilina(SiO₂) – właściwości katalityczne", 49. Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006
139. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen "Molecular Dynamics Simulations of Micellar Dynamics and Stability", 2006 Materials Research Soc. Fall Meeting, Boston 2006
140. A. Węgrzynowicz, M. Derewiński "Synteza i charakterystyka membran zeolitowych typu BEA", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
141. M. Witko, P. Hejduk "Electronic Structure of Different V₂O₅ Surfaces - DFT Cluster Studies", 3rd CONCORDE Conf. Catalytic Nano-Oxides Research and Development in Europe: Present and Future, Seville 2006
142. W. Witko, R. Tokarz-Sobieraj "Quantum Modeling of Geometric and Electronic Structures of Some Mesogenic Systems", 21st Int. Liquid Crystal Conf., Keystone 2006
143. E. Włoch, A. Łukaszczyk, M. Homa, Z. Żurek, B. Sulikowski "Synteza powłok ferrierytowych na podkładkach metalowych metodą hydrotermalną in situ i VPT (Vapour-Phase Transfer)", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
144. W. Włodarczyk, A. Gawel, K. Bahranowski, R. Janik, T. Machej, E. M. Serwicka "Rola pary wodnej w procesie konwersji trichloroetenu na katalizatorze montmorillonitowym", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
145. D. Zabłocka, K. Pamin, D. Mucha, J. Połtowicz, J. Haber "Wpływ zawartości kationów manganu i żelaza w kwasach fosfowolframowym i fosfomolibdenowym na ich właściwości fizykochemiczne", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006

146. M. Zając, D. Aernout, K. Freindl, K. Matlak, M. Ślęzak, T. Ślęzak, N. Spiridis, J. Korecki "Structural and Magnetic Properties of Ultrathin Oxide Layers Formed on Fe(001)", Proc. European Conf. on Surface Science ECOSS 24, Paris 2006, p.234
147. M. Zając, K. Freindl, K. Matlak, M. Ślęzak, T. Ślęzak, N. Spiridis, J. Korecki "Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy Studies of Ultrathin Fe Films on MgO(001)", Proc. European Conf. on Surface Science ECOSS 24, Paris 2006, p.254
148. P. Zarzycki, F. Thomas Theoretical Study of the Acid-base Properties of the Montmorillonite/Electrolyte Interface: Influence of the Surface Heterogeneity and Ionic Strength on the Potentiometric Titration Curves", 6th Int. Symp. Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane 2006
149. M. Zembala, C. Dange-Delbaere, C. Filiatre, K. Szczepanowicz, A. Foissy, P. Warszyński "Electrokinetic Characterization of Stability of Zeta Potential of Polycationic Layers", Int. Conf. on Electrokinetic Phenomena, Nancy 2006
150. I. Zemła, P. Nowak, J. Rodakiewicz-Nowak, J. Kochana "Prosty biosensor do oznaczania fenoli z detekcją amperometryczną na bazie tyrozynazy, 6. Konf. Elektroanalitika w Teorii i Praktyce, Kraków 2006
151. M. Zimowska, H. Pálková, W. Włodarczyk, E. M. Serwicka, F. Kooli "Modyfikacja materiałów ilastych w celu otrzymania układów typu PCH (Porous Clay Heterostructures)", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
152. M. Zimowska, J. Plona, A. Michalik-Zym, E. M. Serwicka "Influence of the Synthesis Condition on the Structure of Cu-Mn Layered Double Hydroxides", 3rd Mid-European Clay Conf., Opatija 2006
153. M. Zimowska, J. Połtowicz, Z. Czuła, E. M. Serwicka, M. Bazarnik, K. Bahranowski, Z. Olejniczak "Właściwości katalityczne układów metaloporfiryna MnTMPyP - aluminowane mezoporowate krzemionki typu FSM", 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków 2006
154. M. Zimowska, E. Serwicka, Z. Olejniczak, M. Bazarnik, K. Bahranowski "NMR Study of Aluminated Mesoporous Silicas of FSM-16 Type", 39. Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków 2006

WYKŁADY W INSTYTUCJACH I TOWARZYSTWACH NAUKOWYCH

1. T. Borowski "DFT Studies on Carotenoid Cleaving Oxygenase", Faculty of Chemistry, Stockholm University, Stockholm
2. T. Borowski "Modelowanie reakcji katalitycznych dla dwóch niehemowych enzymów żelazowych", Wydział Chemii UJ, Kraków
3. Ł. Bratasz "Ogrzewanie zabytkowych kościołów", Wydział Architektury Politechniki Krakowskiej, Kraków
4. Ł. Bratasz, S. Jakiela "Acoustic Emission Sensor to Indicate Risk to Wooden Parts of Organs", Venice European Centre for the Trades and Professions of the Conservation of Architectural Heritage, Venice-San Servolo
5. E. Broclawik "Iron Heme Sites in Cytochromes: Challenges for Quantum Chemistry", Sem. Molecular Heterogeneous Catalysis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven
6. M. Derewiński "Od zeolitów do materiałów mikro/mezo/mikroporowatych", Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, PAN, Kraków
7. M. Derewiński "From Zeolites to Nanomaterials of Multimodal Pore Systems", Foundation for Research & Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes, FORTH/ICE-HT, Patras
8. J. Haber "Chemia - błogosławieństwo czy przekleństwo ludzkości", Techniczny Uniwersytet Otwarty AGH, Kraków 2006
9. J. Haber "Chemia - błogosławieństwo czy przekleństwo ludzkości", Stowarzyszenia Seniorów Senatu Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006
10. A. Kowal "AFM Observation of Corrosion Processes on the Surface of Stained Glasses", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CSIC, Madrid
11. A. Kowal "Nowa anoda dla DEFC: Pt/Rh/SnO₂", Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań
12. A. Kowal "Utlenianie kwasu mrówkowego na elektrodzie Pt-Bi", Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań
13. A. Kowal, R. Socha, D. Mucha, P. Olszewski "Characterization of Bi-Pt Alloys Electrodes Using STM, AFM, XPS and XRD Techniques", Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade University, Belgrade
14. R. Kozłowski "Impact of Indoor Heating on Painted Wood", session "Heating Historic Churches", Gotland University, Visby

15. K. Małysa "Simple Physicochemical Method for Detection of Organic Contaminants in Waters", Katedra Ochrony Środowiska, Politechnika Radomska, Radom
16. P. Nowak "Mechanizm utlenienia siarczków metali: między termodynamiką a kinetyką", Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej Wrocław
17. P. Nowak "Surface Stoichiometry of Lead Sulfide and the Sorption of Xanthates", Laboratory of Mineral Processing, Geological Survey of Finland, Outokumpu
18. P. Nowak "Właściwości krystalochemiczne i struktura elektronowa a mechanizm utleniania siarczków metali", Oddział Krakowski PTChem, Kraków
19. E. M. Serwicka "Development of a Framework for Joint Training and Education Programme", ACENET EB Meeting, London
20. E. M. Serwicka "Development of a Framework for Joint Training and Education Programme", ACENET Joint SB&EB Meeting, Rome
21. E. M. Serwicka "Development of a Framework for Joint Training and Education Programme", ACENET EB Meeting, Oegstgeest
22. P. Warszyński "Probing of Polyelectrolytes' and Particles' Adsorption by Streaming Potential", European Membrane Institute, Montpellier
23. P. Weroński, Y. Jiang, S. Rasmussen "Molecular Dynamics Simulations of Micellar Dynamics and Stability", Centre for Nonlinear Studies, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos
24. M. Zembala "Properties of Homogeneous and Heterogeneous Surfaces Studied by Streaming Potential and Particle Deposition", Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Interfaces UFR des Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, Besancon

WYKŁADY DLA STUDENTÓW I DOKTORANTÓW

1. A.Bielański "Wodór jako paliwo przyszłości", wykład dla studentów 2 roku Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1 godzina)
2. T. Borowski "Chemia kwantowa makrocząsteczek", ćwiczenia dla 3. roku biofizyki UJ, (30 godzin)
3. E. Broclawik "Struktura, spektroskopia i oddziaływania", wykład dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN, (14 godzin + koordynacja wykładów z chemii fizycznej)
4. E. Broclawik "Modelowanie molekularne materiałów", wykład dla panelu "nowe materiały i kataliza", Wydział Chemii UJ, (30 godzin)
5. E. Broclawik "Chemia kwantowa makrocząsteczek", wykład dla kierunku biofizyka, Instytut Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii UJ, (30 godzin)
6. E. Broclawik "Stosowana chemia kwantowa", wykład dla doktorantów Środowiskowego Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemii UJ, (30 godzin)
7. M. Derewiński "Wstęp do spektroskopii w podczerwieni i Ramana", wykład dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN (3 godziny)
8. A.Drelinkiewicz "Termodynamika, równowaga, kinetyka", wykłady z chemii fizycznej dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN (12 godzin)
9. A.Drelinkiewicz "Chemia nieorganiczna pierwiastków grup głównych", wykład kursowy dla 2. roku Wydział Chemii UJ (30 godzin)
10. R.Grabowski "Techniki adsorpcyjne", wykład dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN
11. B. Grzybowska-Świerkosz "Kataliza heterogeniczna. Podstawy i mechanizmy wybranych reakcji", wykłady dla doktorantów Wydziału Chemii UAM Poznań (16 godzin)
12. B. Grzybowska-Świerkosz "Podstawy katalizy heterogenicznej", wykłady dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN (15 godzin)
13. B. Jachimska "Metoda Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS): pomiary wielkości cząstek koloidalnych", ramach przedmiotu Metody Analizy Instrumentalnej dla 4 roku Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH(2 godz.)
14. B. Jachimska "Laser Doppler Velocimetry: pomiary ruchliwości elektroforetycznej cząstek koloidalnych", w ramach przedmiotu Metody Analizy Instrumentalnej dla 4 roku Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH(2 godz.)
15. J. Korecki, pensum dydaktyczne AGH (pełny etat)

16. J. Korecki, wykłady dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN
17. A.Kowal "Seminarium i zajęcia praktyczne dotyczące technik AFM i STM z wykorzystaniem mikroskopu Nanoscope DI" Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade University, Belgrade
18. P. Nowak "Chemia, Chemia Środowiska, Chemia Analityczna, Technologia Chemiczna", wykłady w Prywatnej Wyższej Szkole Ochrony Środowiska w Radomiu, filia w Miechowie, (120 godzin)
19. P. Nowak "Współczesne problemy elektrochemii", wykłady na Wydziale Chemii UJ, (15 godzin)
20. E.. Serwicka "Elektronowy rezonans paramagnetyczny", wykład i ćwiczenia dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN,(6 godzin)
21. J. Słoczyński "Adsorpcja na powierzchni ciał stałych", wykłady dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN
22. N. Spiridis, ćwiczenia pokazowe ze studentami Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
23. B.Sulikowski "Fizykochemia ciała stałego", wykłady z na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej (10 godzin)
24. B.Sulikowski "Chemia fizyczna", wykłady z dla słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN (60 godzin)
25. M. Witko, seminaria słuchaczy Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IKiFP PAN (2 semestry)

SEMINARIA NAUKOWE INSTYTUTU

WYKŁADY ZAPROSZONYCH GOŚCI

1. D. Bertelmann (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) "Nowosci aparaturowe firmy Bruker w odniesieniu do badań materiałowych, strukturalnych oraz obiektów z zakresu historii sztuki"
2. W. Bukowski (Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów) "Materiały polimerowe w zastosowaniach katalitycznych"
3. R. Horn (Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Adelaide) "Deformations of a Fluid Drops Interacting with a Solid Surface"
4. M. Hunger (Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, Stuttgart) "Dry-gel Synthesis of Microporous and Mesoporous Materials"
5. M. Hunger (Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, Stuttgart) "Mechanisms of the Methanol-to-Hydrocarbon (MTH) Conversion on Acidic Zeolite Catalysts"
6. J. Hupka (Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Gdańsk) "Fizykochemiczne uwarunkowania kontaktowania faz w reaktorze cyklonowym"
7. J. Jagiello (Quantachrome Instruments, Boynton Beach) "Characterization of Microporous Materials for Hydrogen Storage Applications, and Modeling of Their Adsorption Capacities at Various Temperatures and Pressures"
8. H. Karhu (Department of Physics, University of Turku, Turku) "On the Catalytic Oxidation of Nitric Oxide"
9. M. Kosmulski (Wydział Elektryczny, Politechnika Lubelska, Lublin) "The Effect of Pressure on the Uptake of Heavy Metal Ions by (Iron)hydroxides"
10. Z. Kurpionis (EKSPLA Co., Ltd., Vilnius) "Sum Frequency Generation Spectroscopy – Versatile Tool for Surface and Interface Studies"
11. J. Lipkowski (University of Guelph, Guelph) "Field Driven Transitions in Thin Organic Films at Electrode Surfaces"
12. W. Lubiewa-Wieleżyński (Polska Izba Przemysłu Chemicznego, Warszawa) "Warunki rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce"
13. W. Macyk (Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków) "Fotokataliza a fotosensybilizacja"
14. J. Morgiel (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków) "Zastosowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów warstwowych i proszkowych"

15. H. Palkova (Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava) "Synthesis of Porous Clay Heterostructures (PCH) Based on Smectites"
16. M. Pellerin (LAEP, Universite d'Orlean, Orlean) "MAS NMR Characterization of Roman Cement Hydration"
17. G. Pozzi (Institute of Molecular Science and Technology, Milano) "Metal-free Fluorous Oxidations 'alla Milanese'"
18. M. Radosz (University of Wyoming, Laramie) "Bulk and Micellar Phase Behaviour of Styrene and Diene Diblock Copolymers in Subcritical and Supercritical Propane"
19. R. Sulcas (EKSPLA Co. Ltd., Vilnius) "EKSPLA – the Company and Its Products Range"
20. K. Terpiłowski (Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Lublin) "Wpływ szorstkości powierzchni na wartość kąta zwilżania"
21. I. E. Wachs (Lehigh University, Bethlehem) "Catalysis Science of Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites"
22. A. Węsek (PANalytica, Warszawa) "Nowości aparaturowe firmy PANalytica w odniesieniu do badań materiałowych, strukturalnych oraz obiektów z zakresu historii sztuki"
23. J. C. Woidel (Delft University of Technology, Delft) "On-site Effective Coulomb Interaction in Prussian Blue Analogues. A Density Functional Study"
24. W. Zając (Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków) "Całun Turyński widziany oczami fizyka" - wykład Wielkanocny
25. P. Zieliński (Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków) "Muzyka jest matematycznym ćwiczeniem duszy ... " – wykład Bożonarodzeniowy

WYKŁADY PRACOWNIKÓW INSTYTUTU

1. A. Bielański "Węgiel – pierwiastek o stu obliczach"
2. T. Borowski "Dwie zależne od żelaza dioksygenazy katalizujące rozcięcie pierścieni aromatycznych. Teoretyczne badania mechanizmów reakcji"
3. T. Borowski "Modelowanie reakcji katalitycznych dla dwóch niehemowych enzymów żelazowych"
4. D. Duraczyńska (ToK-Cata) "Synteza i charakterystyka hemilabuilnych hybrydowych kompleksów Ru^{2+} z ligandami fosfinowymi"
5. J. Gurgul "Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) – alternatywa dla IR?"

6. S.Jakiela "Nasłuch materiałów"
7. G. Para "Adsorpcja jonowych związków powierzchniowo aktywnych na swobodnej powierzchni roztworu w obecności elektrolitów"
8. J. i M. Szaleniec "Perpetuum mobile"
9. L. Szyk-Warszyńska "Mikro- i nano-cząstki"
10. M. Zembala, "Techniki elektrokinetyczne jako narzędzia badań miękkich powierzchni"
11. M. Zimowska "Niektóre aspekty tworzenia się gazu syntezowego na powierzchni katalizatora Rh/Al₂O₃"

WYKŁADY DNIA OTWARTEGO INSTYTUTU

1. A.Bielański "Węgiel, pierwiastek pierwiastek stu obliczach"
2. S.Jakiela "Nasłuch materiałów"
3. J. i M. Szaleniec "Perpetuum mobile"
4. L. Szyk-Warszyńska "Nano i mikrocząstki w naszym otoczeniu"

WYKŁADY POPULARNO-NAUKOWE

1. Ł. Bratasz "Nauka ratuje zabytki w Grocie Św. Pawła w Efezie", Festiwal Nauki 2006, Kraków
2. D. Rutkowska-Żbik "Jak teoretyk widzi powierzchnię katalizatora?", Festiwal Nauki 2006, Kraków
3. M. Szaleniec "1000 sposobów na nieśmiertelność", Festiwal Nauki 2006, Kraków
4. M. Szaleniec "1000 sposobów na nieśmiertelność", VIII Liceum Ogólnokształcące, Kraków
5. M. Szaleniec "Festiwal Nauki i 1000 sposobów na nieśmiertelność" audycja radiowa "Przed Hejnałem", Radio Kraków
6. M. Szaleniec "Alchemia - wiedza tajemna, magia czy nauka", Festiwal Nauki 2006, Kraków
7. L. Szyk-Warszyńska "Nano i mikrocząstki w naszym otoczeniu", Festiwal Nauki 2006, Kraków
8. P. Warszyński "Nanocząstki w naszym otoczeniu – nadzieje i zagrożenia", panel dyskusyjny "Dekada UNESCO Edukacji dla Zrównoważonego Ekologicznie Rozwoju Społeczno-Gospodarczego w aspekcie poprawy stanu środowiska i warunków życia człowieka", Festiwal Nauki 2006, Kraków

NADANE STOPNIE I TYTUŁY NAUKOWE

PROFESORA

1. Jerzy Mielczarski (Centre National de la Recherche Scientifique, Institut National Polytechnique de Lorraine, LEM URM 7569 du CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy)

DOKTORA HABILITOWANEGO

2. Paweł Nowak "Właściwości krystalochemiczne i struktura elektronowa a mechanizm utleniania siarczków metali"
3. Maria Zembala "Mechanizm tworzenia, struktura i właściwości elektrokinetyczne heterogenicznych powierzchni"

DOKTORA

1. Jakub Barbasz "Struktura i morfologia powierzchni a adsorpcja CO na Au/Fe₃O₄(001)" (promotor: prof. J. Korecki)
2. Ewelina Jarek "Adsorpcja mieszanin jonowych i niejonowych związków powierzchniowo aktywnych na granicach faz ciecz/gaz", (promotor: doc. P. Warszński)
3. Katarzyna Jaszczólt "Nieodwracalna adsorpcja cząstek koloidalnych na powierzchniach heterogenicznych" (promotor: prof. Z. Adamczyk)
4. Marta Kolasińska "Interfacial and Electric Properties of Multilayer Films of Selected Polyelectrolytes Formed at Macroscopic Surfaces", (promotor: doc. P. Warszński)
5. Marta Krasowska "Influence of Surface Active Substances on Kinetics of the Bubble Collisions with Liquid/solid Interfaces" (promotor: prof. K. Małysa)
6. Aleksandra Pacuła "Naturalne i syntetyczne minerały warstwowe jako nośniki heteropolikwasów" (promotor: prof. E. M. Serwicka-Bahranowska)
7. Grażyna Para "Adsorpcja jonowych związków powierzchniowo aktywnych na swobodnej powierzchni roztworu w obecności elektrolitów", (promotor: doc. P. Warszński)
8. Małgorzata Ruszel "Nanocząstki Au na nośnikach tlenkowych jako katalizatory reakcji utleniania CO i węglowodorów" (promotor: prof. B. Grzybowska-Świerkosz)
9. Maciej Grzywa "Badania strukturalne i fizykochemiczne związków Mo(VI), W(VI) i V(V) zawierających grupy nadrtlenowe" (Wydział Chemii UJ, promotor: dr hab. W. Łasocha)

KONFERENCJE I IMPREZY NAUKOWE ZORGANIZOWANE W INSTYTUCIE

1. Zebranie koordynacyjne projektu MNiI 3 T09B 083 29, Kraków, 28 stycznia 2006 (dr B. Jachimska)
2. ROCEM EC Project Meeting, Kraków, 16-17 lutego 2006
3. 4th CONCORDE Workshop “New Approaches to Surface Engineering of Nanoxide Catalysts”, Kraków, 24-25 lutego 2006. (doc. B. Sulikowski)
4. 38. Ogólnopolskie Kollokwium Katalityczne, Kraków, 15-18 marca 2006 (doc. B. Sulikowski)
5. International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków, 28 maja-1 czerwca 2006 (dr A. Kowal, doc. P. Warszński)
6. 6th International Symposium: Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, ISSHAC-6, Zakopane, 28 sierpnia-2 września 2006 (prof. W. Rudziński) [współorganizacja z UMCS i PTChem]
7. Seminar on X-Ray Techniques in Investigations of the Objects of Cultural Heritage, Kraków, 28-29 września 2006 (dr hab. W. Łasocha)
8. IDECAT EC Project Governing Board Meeting, Kraków, 12-12 października 2006 (prof. M. Witko)
9. Zebranie koordynacyjne projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-116/T09/2004, Kraków, 20 października 2006 (prof. M. Witko)
10. Dzień Otwarty Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 24 października 2006 (doc. M. Derewiński)

WYPIS Z PROTOKOŁU POSIEDZENIA RADY NAUKOWEJ INSTYTUTU

Wypis 4

z protokołu I posiedzenia Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN dnia 15 lutego 2007, dotyczący sprawozdania z działalności Instytutu w roku 2006

Prof. M. Nowakowska poprosiła prof. E. Serwicką-Bahranowską, z-cę dyrektora instytutu ds. naukowych, o przedstawienie sprawozdania z działalności instytutu w 2006 r., stwierdzając, że wszyscy obecni mieli możliwość zapoznania się z istotnymi elementami sprawozdania zawartymi w informacji przekazanej uprzednio drogą elektroniczną.

Na wstępie prof. Serwicka-Bahranowska odniosła się do opinii, którą rok temu przy podobnej okazji wyraziła "International Advisory Board", złożona z naukowców europejskich uczestniczących w ubiegłorocznym seminarium sprawozdawczym. Z raportu tego ciała wynika, że badania prowadzone w instytucie są niewystarczająco dofinansowane, co ogranicza badania wysokiego ryzyka i działania eksploracyjne w zakresie otwierania nowych kierunków badawczych. Wzrost finansowania pozwoli na: stymulację młodej kadry, instalację nowej aparatury, poprawę transferu wyników badań do przedsiębiorstw oraz kształtowanie przyszłego profilu instytutu.

W sprawozdaniu prof. E. Serwicka-Bahranowska przedstawiła różne aspekty działalności instytutu w perspektywie ostatnich kilku lat. W pierwszym punkcie prof. E. Serwicka zaprezentowała dochody instytutu w postaci dotacji statutowej. Przypomniała, że w 2006 roku instytut został oceniony jako instytut kategorii I i znalazł się na 6-tym miejscu w grupie chemicznej (na 24 sklasyfikowane jednostki), natomiast na miejscu trzecim wśród instytutów PAN. Prof. E. Serwicka stwierdziła, że finansowanie z dotacji statutowej (wyłączając dotację na aparaturę) było w 2006 roku nieco niższe niż w roku 2005. Równocześnie ciągły wzrost funduszy koniecznych na uposażenia i stypendia doktoranckie spowodował, że coraz większa część dotacji statutowej była konsumowana przez płace i w ubiegłym roku osiągnęła 100% wartości dotacji statutowej. Prof. E. Serwicka zwróciła uwagę, że dotacja statutowa jest tylko jednym, chociaż bardzo ważnym sposobem finansowania w strukturze dochodów instytutu, dzięki czemu instytut może prosperować pomimo trudnej sytuacji finansowej. Następnie prof. E. Serwicka przedstawiła, w jaki sposób na przestrzeni ostatnich lat zmieniał się udział dodatkowych źródeł finansowania. Stwierdziła, że od 2004 roku obserwuje się intensywny wzrost udziału grantów ministerialnych (własnych, promotorskich, habilitacyjnych), (w bieżącym roku był również grant ministerialny zamawiany), grantów ministerialnych (sieci) oraz bardzo istotnie zasilających finanse grantów zagranicznych i SPUB-ów. W ubiegłym roku otrzymaliśmy również dotację statutową na aparaturę (przeznaczoną na skaningowy mikroskop elektronowy). Nie licząc dotacji aparaturowej, dotacja statutowa stanowiła wartość ponad 40% w strukturze dochodów instytutu. Następnie prof. E. Serwicka-Bahranowska omówiła strukturę zatrudnienia w instytucie. Obecnie instytut posiada ok. 100 etatów, przy 112 osobach zatrudnionych. Liczba pracowników samodzielnych wzrosła, w związku z kilkoma habilitacjami, do 16 osób. W ostatnich latach obserwujemy dynamiczny wzrost zatrudnienia młodej kadry, czyli doktorów do 35 roku życia (31 osób), którzy stanowią obecnie ok. 19% ogółu zatrudnionych. Ze względu na prowadzone Studium Doktoranckie mamy w instytucie ciągle wzrastającą liczbę doktorantów (26 osób w 2006 r.).

Przedstawiając dorobek naukowy instytutu prof. E. Serwicka podkreśliła ciągły wzrost wskaźnika ilości publikacji przypadających na jednego pracownika naukowego, który w bieżącym roku osiągnął wysoką wartość 3,12. Wzrosła również liczba cytowań, choć nie

należy oczekiwać natychmiastowego przełożenia ostatnich osiągnięć badawczych na wzrost liczby cytowań.

Prof. E. Serwicka stwierdziła, że w ostatnich latach obserwuje się ewidentny trend wzrostowy, jeśli chodzi o liczbę grantów w instytucie, szczególnie projektów własnych, promotorskich i zagranicznych. Zwróciła uwagę, że liczba grantów w poszczególnych kategoriach przekracza liczbę pracowników samodzielnych, a zatem część z nich prowadzonych jest przez młodszych pracowników naukowych.

O rozwoju instytutu świadczy również rozwój kadry naukowej; w ubiegłym roku jako instytut zyskaliśmy jedną profesurę, dwie habilitacje i osiem prac doktorskich. Potwierdzeniem skuteczności badań instytutu jest również uzyskany w bieżącym roku jeden patent.

Łączny dorobek naukowy w 2006 r. obejmuje 6 książek i podręczników, 7 artykułów przeglądowych oraz 88 artykułów w czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej.

Wśród książek należy zwrócić uwagę na książkę prof. Z. Adamczyka pt.: **Particles at Interfaces**, opublikowaną w wydawnictwie Elsevier i liczącą ponad 700 stron druku, oraz książkę prof. A. Bielańskiego **Podstawy chemii nieorganicznej**, ulubiony podręcznik studentów, 6-ty dodruk piątego wydania, który ukazał się w nakładzie ponad 150 000 egzemplarzy.

Z kolei prof. E. Serwicka-Bahranowska zaprezentowała tematykę prowadzonych w Instytucie badań statutowych obejmujących 8 projektów, związanych z katalizą, fizykochemią powierzchni oraz ochroną dziedzictwa kultury. Następną grupę prowadzonych badań stanowią granty ministerialne własne w ilości 21 grantów. Prof. E. Serwicka zwróciła uwagę na pojawienie się wśród kierowników grantów ośmiu młodszych pracowników naukowych. Podkreśliła, że stanowi to zarówno duże obciążenie pracowników samodzielnych, jak również daje ogromny zysk finansowy dla instytutu. Nadmieniła także, że w 32 konkursie Ministerstwa zakończonym w lipcu 2006 roku złożono 5 projektów, a 4 z nich uzyskały finansowanie, w tym kierownikiem jednego była dr Zimowska (młodszy pracownik naukowy). Następnie przedstawiła dużą grupę projektów, którą stanowią projekty badawcze promotorskie – 16 projektów, w tym 5 rozpoczętych w bieżącym roku, których finansowanie pozwala na prowadzenie badań przez doktorantów. Wymieniła również projekt habilitacyjny dr T. Borowskiego, trzy projekty badawcze typu POL.POST.DOC II oraz jeden projekt badawczy zamawiany.

Inne rodzaje finansowania to dwie Krajowe Sieci Naukowe „Nanomateriały jako katalizatory nowych, przyjaznych dla środowiska procesów” oraz „EKO-KAT Innowacyjne materiały katalityczne w ochronie ekosystemu”, i dwa Projekty z Funduszy Strukturalnych UE „SPO WKP 1.4.1. Wdrożenie technologii cementu romańskiego do praktycznej konserwacji zabytków” i „SPO WKP 1.4.2. Centrum ekspertyz zanieczyszczeń środowiska CEZaŚ”

Prof. E. Serwicka-Bahranowska zaanonsowała uzyskany ostatnio projekt - Centrum ekspertyz zanieczyszczeń środowiska - CEZaŚ, świetnie przygotowany przez pana mgr J. Janasa z intencją, by instytut uzyskał status laboratorium akredytowanego.

Następnie prof. E. Serwicka omówiła 12 projektów badawczych finansowanych przez instytucje zagraniczne. W przypadku czterech z tych projektów instytut jest jednostką koordynującą. Prof. E. Serwicka zwróciła uwagę, że oprócz korzyści wynikających bezpośrednio z finansowania projektów ,w przypadku wielu z nich mamy dodatkowe finansowanie ze strony ministerstwa (tzw. SPUB-y).

Oprócz tego wymieniła 4 projekty typu COST, które nie są finansowane przez instytucje zagraniczne, natomiast pozwalają na finansowanie w ramach Ministerstwa, tak jak w przypadku projektu **Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology** profesora Z. Adamczyka.

Prof. E. Serwicka-Bahranowska zauważyła, że przekazane informacje dotyczące pozyskiwania pieniędzy przez zgłaszanie grantów są zarazem przeglądem zainteresowań badawczych naszych pracowników naukowych. Na zakończenie przeglądu projektów badawczych przedstawiła uzyskany przez grupę dr T. Macheja patent „Sposób wytwarzania katalizatora do pełnego utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających azot”, stwierdzając równocześnie, że wiele patentów posiadanych przez instytut przypada na tę grupę badawczą, niewątpliwie z tego względu, że istnieje bezpośrednie przełożenie pomiędzy aktywnością tej grupy, a działalnością spółki „Katalizator”, w której instytut ma kontrolny pakiet udziału.

Jeśli chodzi o stopnie i tytuły naukowe, które zostały przyznane w instytucie w ubiegłym roku to możemy wymienić: profesurę J.A. Mielczarskiego, dwie habilitacje: P. Nowaka i M. Zembali, oraz osiem doktoratów, wśród których doktorat p. Macieja Grzywy był przeprowadzony na Uniwersytecie Jagiellońskim.

Omawiając współpracę międzynarodową, prof. E. Serwicka-Bahranowska zauważyła, że przez współpracę międzynarodową należy rozumieć również współpracę w ramach wymienionych grantów zagranicznych. Wynikiem współpracy międzynarodowej było 41 publikacji w czasopismach o obiegu międzynarodowym, co stanowi ok. 50 % wszystkich publikacji (a zatem widać jak istotna dla nas jest ta współpraca), 6 materiałów konferencyjnych, 64 doniesienia w materiałach konferencyjnych.

Instytut był organizatorem lub współorganizatorem 10 konferencji naukowych (o różnym stopniu ważności). Niektóre z nich to: **XXXVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne**, konferencja popularna w całej Polsce, która w ostatnim okresie osiągnęła znakomity poziom, jeśli chodzi o stronę organizacyjną i reprezentacyjną, ponieważ kierownik i organizator konferencji uzyskał trzyletni grant europejski i fundusze na prowadzenie tej działalności. Ogromnym sukcesem zakończyła się też konferencja **International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface** i cykliczna konferencja **6th International Symposium: Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids**, której głównym organizatorem jest prof. W. Rudziński.

Na zakończenie swego wystąpienia prof. E. Serwicka-Bahranowska podkreśliła, jak ważne dla instytutu jest upowszechnianie nauki, popularyzacja w najszerszym znaczeniu. W ramach tej działalności na ostatni (piąty) „Dzień Otwarty instytutu”, który odbył się 24 października 2006 r., przygotowaliśmy 6 wykładów popularnonaukowych, (każdy powtarzany dwukrotnie), oraz 20 stanowisk, gdzie prezentowano eksperymenty związane z prowadzonymi badaniami. Z każdym rokiem rośnie liczba odwiedzających instytut. W bieżącym roku Dzień Otwarty okazał się również sukcesem – instytut odwiedziło ok. 1200 osób, także spoza Krakowa.

Przewodnicząca Rady Naukowej prof. M. Nowakowska podziękowała prof. E. Serwickiej za przedstawienie dorobku instytutu oraz sprawozdania z działalności za rok 2006, po czym otworzyła dyskusję nad „Sprawozdaniem z działalności instytutu”. Prof. M. Nowakowska powiedziała, że po zapoznaniu się ze skrótowym sprawozdaniem potwierdza ogromny dorobek naukowy instytutu. Stwierdziła, że obecność doktorantów daje ożywczy nurt w każdej instytucji, jedyny problem, który należy rozwiązać, to umocowanie prawne doktorantów, bowiem zgodnie z ustawą o szkolnictwie wyższym (która na razie nie dotyczy jednostek PAN), doktoranci są studentami III stopnia. Powstaje pytanie, jak będzie ten problem rozwiązany w instytutach PAN i konieczność przedyskutowania powyższego problemu, również w gronie niniejszej rady, aby zmierzać w kierunku ustalenia zasad prawnych statusu doktoranta.

Wobec braku dalszych pytań Przewodnicząca Rady Naukowej prof. M. Nowakowska zaproponowała głosowanie nad przyjęciem do akceptującej wiadomości sprawozdania i wobec braku krytycznych uwag podziękowała prof. E. Serwickiej.