

AUTOREFERAT

RAFAŁ PELKA

Rozprawa habilitacyjna

**TERMODYNAMIKA I KINETYKA PROCESÓW
W UKŁADZIE NANOKRYSTALICZNE
ŻELAZO-AMONIAK-WODÓR**

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

1. Imię i nazwisko

Rafał Pelka

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

2012 - certyfikat ukończenia programu szkoleniowo-stażowego z zakresu zarządzania nauką i komercjalizacji

Stanford University, USA
Top 500 Innovators Program

2009 - doktor nauk technicznych z wyróżnieniem

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Dziedzina: nauki techniczne

Dyscyplina: technologia chemiczna

Specjalność: technologia nieorganiczna

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Tytuł pracy: Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO , Fe_xN

2003 - magister inżynier

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Promotor: dr inż. Henryk Merta

Tytuł pracy: Analiza dynamiki kaskady reaktorów rurowych z dzielonym recyklem

2010 - dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Kurs Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 01.06.2010: adiunkt,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

23.02.2009–31.05.2010: asystent,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

01.10.2005–08.12.2009: Studium Doktoranckie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji na temat:

Termodynamika i kinetyka procesów w układzie nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór

b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa,

- [H1] K. Kielbasa, R. Pelka, W. Arabczyk, *Studies of the kinetics of ammonia decomposition on promoted nanocrystalline iron using gas phases of different nitriding degree*, Journal of Physical Chemistry A 114(13), **2010**, 4531-4534.
- [H2] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *Catalytic ammonia decomposition during nanocrystalline iron nitriding at 475°C with NH₃/H₂ mixtures of different nitriding potentials*, Journal of Physical Chemistry C 118(12), **2014**, 6178-6185.
- [H3] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *The effect of iron nanocrystallites' size in catalysts for ammonia synthesis on nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition*, Central European Journal of Chemistry 9(2), **2011**, 240-244.
- [H4] R. Pelka, W. Arabczyk, *Influence of chemical composition of nanocrystalline iron's surface on the rates of two parallel reactions: nitriding and catalytic decomposition of ammonia*, Chemical Papers 66(1), **2012**, 18-25.
- [H5] R. Pelka, W. Arabczyk, *Modelling of nanocrystalline iron nitriding process – influence of specific surface area*, Chemical Papers 65(2), **2011**, 198-202.
- [H6] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *The effect of crystallite size on the nitriding process of the fused iron catalyst*, Przemysł Chemiczny 89(4), **2010**, 509-511.
- [H7] R. Pelka, W. Arabczyk, *A new method for determining the nanocrystallite size distribution in systems where chemical reaction between solid and a gas phase occurs*, Journal of Nanomaterials 2013, **2013**, Article ID 645050 6 stron.
- [H8] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *The temperature effect on iron nanocrystallites size distribution*, Current Nanoscience 9(6), **2013**, 711-716.

- [H9] R. Pelka, W. Arabczyk, I. Jasińska, *Extended surface of materials as a result of chemical equilibrium*, Journal of Nanomaterials 2014, **2014**, Article ID 473919 5 stron.
- [H10] W. Arabczyk, E. Ekiert, R. Pelka, *Size-dependent transformation of α -Fe into γ' -Fe₄N in nanocrystalline the Fe-NH₃-H₂ system*, Journal of Physical Chemistry C 120(32), **2016**, 17989-17995.
- [H11] W. Arabczyk, E. Ekiert, R. Pelka, *Hysteresis phenomenon in the reaction system of nanocrystalline iron with mixture of ammonia and hydrogen*, Physical Chemistry Chemical Physics 18, **2016**, 25796-25800.
- [H12] R. Pelka, *A method of determining nanoparticle size distribution in iron ammonia synthesis catalyst by measuring mass changes during the nitriding process*, Catalysis Today 286, **2017**, 118-123.
- [H13] B. Wilk, R. Pelka, W. Arabczyk, *Study of the iron catalyst for ammonia synthesis by chemical potential programmed reaction method*, Journal of Physical Chemistry C 121, **2017**, 8548-8556.

Rafał Pelka

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl 13 publikacji dotyczący badań termodynamiki i kinetyki procesów w układzie nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór. Opracowanie podstaw termodynamicznych nanomateriałów poszerzy wiedzę o tych materiałach i umożliwi projektowanie technologii otrzymywania w sposób kontrolowany materiałów nanokrystalicznych o pożądanym, wcześniej zaprojektowanych właściwościach. Możliwe także będzie określenie zależności termodynamicznych właściwości fizykochemicznych nanomateriałów od potencjału chemicznego fazy gazowej, z którą one reagują w stanach równowagowych lub bliskich równowagi.

Wstęp i uzasadnienie celu badawczego

Obecnie wiele dziedzin życia zostało zdominowanych przez zagadnienia związane z nanomateriałami, czyli substancjami, których przynajmniej jeden wymiar jest mniejszy niż 100 nm. Nanomateriały stosowane są już od setek lat, np. jako pigmenty, a w ostatnich dziesięcioleciach np. jako katalizatory metaliczne, lecz dopiero dzięki nowoczesnym technikom pomiarowym możliwe stało się badanie tak niewielkich struktur. Stwierdzono, że właściwości fizyczne i chemiczne nanomateriałów znacząco różnią się od właściwości substancji grubokrystalicznych, identycznych pod względem chemicznym. Okazało się ponadto, że właściwości fizykochemiczne nanomateriałów zależą od wielkości krystalitów, przy czym nanomateriały to najczęściej substancje polikrystaliczne o szerokim rozkładzie wielkości krystalitów (ang. *Grain Size Distribution – GSD*), co może stanowić utrudnienie w trakcie prowadzonych badań. Zaobserwowano także różnice w kinetyce i termodynamice procesów z udziałem nanomateriałów w porównaniu do procesów z użyciem substancji grubokrystalicznych.

Zainteresowanie nanomateriałami i ich właściwościami nieustannie wzrasta, stąd obserwuje się coraz intensywniejszy rozwój nanotechnologii. Wytwarzaniem nanomateriałów oraz badaniem ich właściwości elektrycznych, magnetycznych, mechanicznych i innych zajmują się zespoły badawcze w większości państw wysokorozwiniętych. Według aktualnego stanu wiedzy i techniki, korelacje pomiędzy właściwościami nanomateriałów a parametrami dotyczącymi procesu ich otrzymywania (temperatura, ciśnienie itd.) określa się w sposób eksperymentalny. Oznacza to, że obecnie synteza nanomateriałów jest prowadzona w sposób empiryczny, metodą prób i błędów, co pochłania znaczne nakłady finansowe. Zauważyłem,

że brak wiedzy w obszarze termodynamiki nanomateriałów uniemożliwia świadome prowadzenie syntezy tych materiałów w sposób kontrolowany. Uznałem, że poznanie podstaw termodynamicznych procesów z udziałem nanomateriałów umożliwi projektowanie technologii otrzymywania (kontrola procesu syntezy) materiałów nanokrystalicznych o pożądanym, wcześniej zaprojektowanym właściwościach.

Panowało powszechne przekonanie, że substancje o silnie rozwiniętej powierzchni nie są w stanie równowagi. Okazuje się jednak, że niektóre nanomateriały wykorzystywane jako katalizatory, np. żelazowy katalizator syntezy amoniaku, mimo kilkunastoletniego oddziaływania temperatury 500°C i wysokich ciśnień zachowują niezmienną strukturę: ani powierzchnia właściwa, ani dyspersja metalu nie ulegają zmianie. Żelazowy katalizator syntezy amoniaku został zastosowany w produkcji ok. 100 lat temu. Znacznie później ustalono, że jego aktywność w procesie syntezy amoniaku jest efektem jego nanokrystalicznej budowy. Obecnie ciągle trwają badania i dyskusje na temat jego funkcjonowania. Celem prowadzonych prac badawczych związanych z katalizatorem żelazowym jest poznanie elementarnych etapów syntezy amoniaku. Katalizator żelazowy, czyli nanokrystaliczne żelazo, którego powierzchnia pokryta jest tlenkami promotorów (głównie Al_2O_3 , CaO , K_2O), jest wykorzystywany także jako układ modelowy do badania zjawisk powierzchniowych w reakcjach pomiędzy ciałem stałym a fazą gazową. Reakcje w układzie amoniak-azot-wodór na powierzchni żelaza oraz sam katalizator są intensywnie badane i opisane w szeregu specjalistycznych opracowań książkowych [1-5].

Prace nad otrzymywaniem i właściwościami nanokrystalicznego żelaza prowadzone są w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie już od kilkunastu lat. Opracowano metodę otrzymywania nanokrystalicznego żelaza promowanego tlenkami glinu, wapnia i potasu, które nie zmienia swojej budowy w temperaturach niższych od temperatury redukcji prekursora w formie tlenkowej. W wyniku prowadzonych badań zjawisk zachodzących na powierzchni nanokrystalicznego żelaza, dotyczących syntezy i rozkładu amoniaku, a także procesów azotowania, nawęglania i utleniania, opracowano metodę umożliwiającą wyodrębnienie, z polikrystalicznego nanomateriału, materiału o określonych i pożądanym wielkościach nanokrystalitów.

Mając na uwadze informacje dotyczące stabilności katalizatorów, już w latach 90-tych ubiegłego stulecia zespół pod kierownictwem profesora Waleriana Arabczyka podjął badania zjawisk zachodzących na powierzchni monokryształu żelaza jako układzie modelowym α -Fe/O/S/K [6]. Na podstawie analizy wyników tych badań, postawiono wówczas hipotezę [7],

że struktura nanomateriałów może być efektem ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy powierzchnią i objętością nanokrystalitów a składnikami rozlokowanymi w przestrzeniach pomiędzy nanokrystalitami. W oparciu o wyniki badań elektronospektroskopowych przedstawiono model powierzchni aktywnej katalizatora w procesie syntezy amoniaku, w którym atomy potasu stabilizowane są na powierzchni żelaza przez atomy tlenu znajdujące się pod atomami potasu (model podwójnej warstwy) [7, 8]. Obecność wolnych atomów żelaza na powierzchni wynika z geometrii – jony potasu z dużym promieniem (219 pm) mogą wraz z tlenem zajmować tylko 50% powierzchni. W warstwie atomów tlenu są zatem wolne miejsca adsorpcyjne (o charakterze redoks) zdolne do chemisorpcji cząsteczki azotu pomiędzy atomami potasu. Zaproponowane w modelu podwójnej warstwy katalizatora żelazowego wyjaśnienie mechanizmu aktywującego działania potasu poprzez generowanie optymalnej liczby miejsc aktywnych na powierzchni jest zgodne z twierdzeniami Aiki i Tamaru [1], którzy stwierdzają, że potas stabilizuje cząsteczkowo zaadsorbowany azot. Potas określano także promotorem elektronowym [9], ponieważ, ze względu na jego elektronodonorowy charakter, sądzono, że wpływa on na właściwości elektronowe powierzchni w taki sposób, który ułatwia adsorpcję azotu. W modelu podwójnej warstwy nie klasyfikuje się promotorów na elektronowe i strukturalne. Wykazano, że promotory, uważane za elektronowe wpływają również na wielkość powierzchni właściwej katalizatora, co przypisywano wyłącznie promotorom strukturalnym. Wskazano, że geometryczne uporządkowanie atomów potasu, związanych z żelazem poprzez tlen, na powierzchni aktywnej ma większe znaczenie niż elektronodonorowy charakter tego promotora.

W trakcie prac grupy profesora Arabczyka wykazano, że inne tlenki trudno redukowalne również zwilżają powierzchnię katalizatora „podwójną warstwą”. Jednak promotory strukturotwórcze w przypadku braku potasu, zwilżając powierzchnię, blokują wszystkie miejsca aktywne. Proces zwilżania powierzchni żelaza promotorami można interpretować, uwzględniając różnice w entalpii tworzenia się odpowiednich tlenków [7, 10]. Tlenki glinu i wapnia są wypierane z powierzchni przez tlenek potasu. Decydującym czynnikiem wpływającym na aktywność katalizatora jest geometryczny rozkład promotorów na jego powierzchni. Autorzy pracy [11, 12] wywnioskowali, że tlen powoduje rekonstrukcję powierzchni żelaza (proces fasetowania), a rozwinięcie powierzchni krystalitów żelaza zależy od liczby wiązań tlenu z powierzchnią. Na podstawie rozszerzonego modelu powierzchni aktywnej wyjaśniono zależność pomiędzy wielkością powierzchni właściwej i aktywnej

katalizatora a jego składem chemicznym, a także mechanizm dezaktywacji chemicznej i termicznej katalizatora [11, 12]. W modelu podwójnej warstwy powierzchni nanokrystalicznego żelaza [7, 8] założono, że pole powierzchni właściwej żelaza jest proporcjonalne do ilości tlenu zaadsorbowanego na tej powierzchni. Energia tworzenia wiązań między powierzchniowymi atomami metalu a promotorami strukturalnymi kompensuje energię powierzchniową. Uznano zatem, że hipoteza o istnieniu stanu równowagi w nanomateriałach [7] jest uzasadniona termodynamicznie. W oparciu o powyższe stwierdzenia opracowano metodę określania składu chemicznego powierzchni nanokrystalicznego żelaza *in situ* w warunkach panujących w reaktorze syntezy amoniaku [13].

Badano [14, 15] kinetykę procesu azotowania katalizatora żelazowego, tj. układu reakcji równoległych – reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku. W trakcie badań stosowano zaproponowany model reakcji pomiędzy nanokrystaliczną fazą stałą a fazą gazową, w którym szybkość procesu jest limitowana szybkością reakcji zachodzącej na powierzchni ciała stałego – model reakcji w obszarze adsorpcyjnym [16, 17]. Gdy etapem limitującym szybkość procesu azotowania jest dysocjatywna adsorpcja amoniaku na powierzchni nanokrystalicznego żelaza, gradient stężeń azotu w kryształach żelaza nie występuje. Przemiana fazowa kryształitów żelaza nasyconych azotem do azotków żelaza zachodzi w całej objętości kryształitu wtedy, gdy przekroczone zostanie stężenie krytyczne azotu w żelazie. Stężenie azotu w objętości kryształitów żelaza w danym momencie reakcji zależy od stosunku powierzchni aktywnej kryształitu do jego objętości. W efekcie stężenie krytyczne zostanie osiągnięte szybciej w kryształitach małych, niż w kryształitach dużych, a tym samym z postępem procesu azotowania kryształity żelaza podlegają przemianie fazowej w azotek żelaza Fe_4N w kolejności od najmniejszych do największych. Określono zależność szybkości obu reakcji od temperatury, potencjału azotującego, $P = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$ (p_{NH_3} , p_{H_2} – ciśnienia cząstkowe odpowiednio amoniaku i wodoru) fazy gazowej, oraz rozkładu wielkości nanokrystalitów żelaza [15]. Stwierdzono, że stopień zaazotowania jest bezpośrednio związany z rozkładem mas (lub wielkości) kryształitów.

Stwierdzono także [15], że w trakcie procesu chemicznego z udziałem nanokrystalicznego żelaza i amoniaku ustalają się stany stacjonarne, w których skład fazy gazowej i stałej nie zmienia się w czasie (tj. szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku $r_d = \text{const}$; szybkość reakcji azotowania $r_a = 0$), a maksymalny stopień przereagowania, m_n , materiału nanokrystalicznego jest funkcją temperatury i potencjału azotującego fazy gazowej.

W stanach stacjonarnych mogą występować układy jednofazowe (jedna faza krystalograficzna – żelazo albo azotek żelaza Fe_4N), jak i dwufazowe, w których obok siebie istnieją nanokrystality stanowiące roztwór azotu w żelazie oraz nanokrystality, które już uległy przemianie fazowej do azotku Fe_4N . Zaobserwowano również [18], że w stanach stacjonarnych ze wzrostem stopnia przereagowania nanokrystality ulegają przemianie fazowej w kolejności odwrotnej niż podczas pomiarów kinetycznych, tj. od największych do najmniejszych.

W stanach stacjonarnych w układzie dwufazowym zaobserwowano występowanie zjawiska histerezy dla zależności stopnia przereagowania nanomateriału od potencjału azotującego dla procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji azotków [19] (dotąd zjawisko histerezy wiązane było ze zjawiskami fizycznymi). W wyniku dalszych badań stwierdzono [20], że nanokrystaliczne wieloskładnikowe materiały mogą być w stanie równowagi chemicznej w obszarze istnienia jednej fazy np. roztworu azotu w żelazie lub azotków żelaza $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$, $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$. Proces azotowania i redukcji jest wówczas odwracalny. Zjawisko histerezy dla zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotującego obserwuje się natomiast, gdy zachodzi przemiana fazowa. Pomimo wielokrotnego przeprowadzenia przemian fazowych, średni rozmiar krystalitów żelaza przed azotowaniem i po redukcji azotków pozostaje bez zmian. Wymienionych powyżej zjawisk nie można zinterpretować w oparciu o wykres fazowy opracowany przez Lehrera [21].

Uznałem, że wobec przedstawionych powyżej obserwacji i wniosków interesujące i celowe wydaje się być zweryfikowanie wspomnianej powyżej hipotezy, że struktura nanomateriałów jest wynikiem ustalania się stanu równowagi w określonych warunkach ich syntezy. Opisanie i wyjaśnienie zjawisk z udziałem materiałów nanokrystalicznych i fazy gazowej w kategoriach pojęć z zakresu termodynamiki otworzy drogę do pełniejszego poznania powstawania i funkcjonowania nanomateriałów. Uzyskane wyniki badań opublikowane w ramach cyklu 13 publikacji, stanowiących podstawę ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego, posłużą zatem do rozwinięcia wiedzy w obszarze termodynamiki nanomateriałów oraz badań kinetyki procesów z udziałem nanomateriałów.

Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

Prace realizowano równolegle w trzech zakresach badawczych: kinetyka reakcji powierzchniowej katalitycznego rozkładu amoniaku, kinetyka procesu azotowania ze

szczególным uwzględnieniem wpływu struktury nanomateriału na przebieg procesu, termodynamika układu nanokrystaliczne żelazo-azot-wodór.

Uznałem, że dogodnym obiektem badań, w każdym z w/w zakresów badawczych, może być żelazowy katalizator syntezy amoniaku, KM1R, duńskiej firmy Haldor Topsoe. Katalizator ten otrzymuje się w procesie stapiania magnetytu z trudno redukowanymi tlenkami promotorów [2, 5]. Promotory strukturotwórcze (Al_2O_3 , CaO) stabilizują nanokrystaliczną, trójwymiarową strukturę katalizatora, natomiast promotor aktywujący (K_2O) zwiększa aktywność powierzchni katalizatora [1-5]. Do badań pobierano frakcję ziaren 1,0-1,2 mm.

Badania kinetyki reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie i/lub azotkach realizowano w różniczkowym, przepływowym reaktorze rurowym z pomiarem termograwimetrycznym w zakresie temperatur 300-525°C [H1, H2, H3, H4]. Stopień zaazotowania próbki katalizatora określano poprzez pomiar przyrostu jej masy. Reaktor zasilano mieszaninami gazowymi o różnej zawartości amoniaku w wodorze, w zakresie 0-100%. Próbki gazu do badań pobierano w sposób ciągły z bezpośredniego otoczenia próbki nanomateriału. Miernikiem z detektorem katarometrycznym mierzono zawartość wodoru w mieszaninie gazów poreakcyjnych.

Stopień przereagowania amoniaku, α_{NH_3} , oraz udział molowy amoniaku w mieszaninie reakcyjnej, X_{NH_3} , określiłem na podstawie bilansu masowego reaktora w stanach stacjonarnych (skład fazy gazowej i stałej nie zmienia się w czasie, a stopień przereagowania substancji nanokrystalicznej jest funkcją temperatury i potencjału chemicznego fazy gazowej) [H1, 22]. Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku obliczyłem z uwzględnieniem stopnia przereagowania amoniaku oraz natężenia przepływu amoniaku na wlocie do reaktora [H1, 22].

Kinetyka reakcji powierzchniowej katalitycznego rozkładu amoniaku

Zaobserwowaliśmy [H1], że szybkość reakcji rozkładu amoniaku zależy nie tylko od temperatury, lecz także od potencjału azotującego fazy gazowej i stopnia zaazotowania próbki nanokrystalicznego żelaza. W pracach [15, 18-20] stwierdzono, że istnieją zakresy potencjału, gdzie mogą istnieć mieszaniny faz – α -żelaza i azotku γ' - Fe_4N . Stwierdziliśmy [H1], że wraz ze wzrostem potencjału azotującego szybkość rozkładu amoniaku na fazie α -żelaza wzrasta zgodnie z liniowym równaniem empirycznym:

$$r_d = 3,5 \cdot 10^{-5} + 2,4 \cdot 10^{-6} \ln P \quad (1)$$

Natomiast na mieszaninie faz α -żelaza i azotku γ' -Fe₄N niespodziewanie okazało się, że mimo wzrastającego potencjału azotującego szybkość reakcji rozkładu amoniaku maleje wg empirycznego równania liniowego:

$$r_d = 6,2 \cdot 10^{-6} - 2,3 \cdot 10^{-6} \ln P \quad (2)$$

W trakcie bardziej szczegółowych badań rozkładu amoniaku w stanach równowagowych na mieszaninie faz α -żelaza i azotku γ' -Fe₄N wykazaliśmy [H2], że zależność szybkości reakcji rozkładu amoniaku od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego jest nieliniowa.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska przeprowadziłem numeryczne badania modelowe. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku opisałem zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda:

$$r_d = k S_a \theta^2 \quad (3)$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji rozkładu amoniaku, S_a – pole powierzchni aktywnej.

Stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem, θ , obliczyłem z zależności Langmuira:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4)$$

gdzie: K – stała równowagi adsorpcji cząsteczek gazu.

Uzyskane wyniki pomiarów interpretowałem z wykorzystaniem modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym [16, 17], który uwzględnia rozkład wielkości nanokrystalitów biorących udział w procesie azotowania. Po przeprowadzeniu obliczeń modelowych stwierdziłem [H2], że zmniejszanie się szybkości rozkładu amoniaku jest powodowane zmniejszaniem się stopnia pokrycia powierzchni żelaza azotem. Spadek stopnia pokrycia powierzchni jest z kolei efektem zmiany wartości entalpii segregacji wraz z postępowaniem reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza. Nieliniowy charakter zależności szybkości reakcji rozkładu amoniaku od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego wytłumaczyliśmy występowaniem w badanych próbkach nanokrystalitów o określonym rozkładzie ich wielkości oraz współlistnieniem obok siebie w równowadze krystalitów różnych faz (α -żelazo i azotek γ' -Fe₄N). Zaproponowany przez nas model [H2] pozwala na określenie wartości takich parametrów jak stężenie azotu w objętości żelaza, X_b , entalpia segregacji, $\Delta G_{seg.}$, oraz stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem.

Kinetyka procesu azotowania

Wpływ wielkości nanokrystalitów żelaza na proces azotowania, w którym równoległe zachodzą reakcja azotowania oraz reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku, badaliśmy [H3]

z użyciem próbek katalizatora wygrzewanych w różnych temperaturach z zakresu 500-700°C. Otrzymane próbki charakteryzowały się różnymi średnimi wielkościami nanokrystalitów z zakresu 20-40 nm (określono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, XRD) oraz polami powierzchni właściwych z zakresu 12-4 m²/g (pomiar metodą BET). Zaobserwowaliśmy [H3], że wraz ze wzrostem średniej wielkości nanokrystalitów (czyli ze zmniejszaniem się pola powierzchni właściwej próbki) szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku zmniejszała się w ustalających się stanach równowagowych. Ze względu na zwiększający się w fazie gazowej udział nierozłożonego amoniaku, wraz ze wzrastającymi średnimi wielkościami nanokrystalitów, zwiększał się końcowy (równowagowy) stopień zaazotowania żelaza. Zaproponowaliśmy [H3] uogólnioną postać empirycznych równań do opisu szybkości rozkładu amoniaku przedstawionych w pracy [H1]:

$$r_d = k S_a (A - \ln P) = k S f(C_a) (A - \ln P) \quad (5)$$

gdzie: S – pole powierzchni właściwej, A – wartość stała w danej temperaturze, C_a – stężenie miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora.

Stwierdziliśmy [H3], że aktywność badanych próbek wzrasta wraz ze wzrostem pola powierzchni właściwej mimo zmniejszania się stężenia miejsc aktywnych w tych próbkach.

Wpływ składu chemicznego nanomateriału na proces azotowania badaliśmy [H4] azotując próbki katalizatora żelazowego o różnej zawartości potasu (0,16 i 0,64% wag. K₂O). Dodatkowo, skład chemiczny części próbek o większej zawartości potasu był modyfikowany poprzez dodanie do nich siarki (0,035-0,400% wag. siarki). Skład chemiczny określono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie wzbudzaną plazmą (ICP-AES). W warunkach prowadzonych eksperymentów szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku była eksperymentalnie mierzalna w temperaturach powyżej 400°C. Zauważyliśmy, że w tych warunkach zmiany składu chemicznego próbek mają wpływ na szybkość procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem. Im większa szybkość reakcji rozkładu amoniaku, tym mniejsze maksymalne stopnie zaazotowania w stanach stacjonarnych. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku była większa w przypadku próbek o większej zawartości potasu (i bez siarki), a energia aktywacji reakcji rozkładu amoniaku wyniosła 157 kJ/mol. Zarówno dla próbek o zmniejszonej zawartości potasu, jak i dla próbek z potasem zawierających 0,035% wag. siarki, energia aktywacji wyniosła 147 kJ/mol. Stwierdziliśmy, że przy takim stężeniu siarki potas (promotor aktywujący) jest usuwany z powierzchni nanokrystalitów żelaza i zmniejsza się przez to pole powierzchni aktywnej. Ze wzrostem

stężenia siarki szybkość rozkładu amoniaku była coraz mniejsza także z powodu zmniejszania się pola powierzchni aktywnej poprzez blokowanie miejsc aktywnych siarką.

W pracach [H5, H6] przedstawiliśmy wyniki pomiarów szybkości reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza o różnych średnich wielkościach nanokrystalitów (20-40 nm) amoniakiem (100% na wlocie do reaktora) w 475°C. Zaobserwowaliśmy, że minimalny potencjał azotujący, P_0 , fazy gazowej, przy którym rozpoczyna się przemiana fazowa α -żelaza do azotku γ' podczas reakcji azotowania, zwiększa się wraz ze wzrostem średniej wielkości nanokrystalitów żelaza w próbce, tj. ze zmniejszaniem się pola powierzchni właściwej badanych próbek:

$$\ln P_0 = -0,23 S - 5,71 \quad (6)$$

Zależność minimalnego potencjału azotującego od parametrów charakteryzujących morfologię próbki (pole powierzchni właściwej i wielkości nanokrystalitów) wykorzystaliśmy do opracowania metody określania rozkładu wielkości nanokrystalitów [23].

Osiągnięciem o znaczeniu praktycznym, wynikającym z badań kinetyki procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem, jest opracowana przez nas metoda określania rozkładu wielkości nanokrystalitów [H7]. Podstawą tej metody jest pomiar szybkości reakcji substancji nanokrystalicznej z fazą gazową (z utworzeniem produktu w fazie stałej). Proces chemiczny prowadzono w taki sposób, aby etapem limitującym jego szybkość była szybkość powierzchniowej reakcji chemicznej zgodnie z założeniami modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym [16, 17]. Szybkość reakcji azotowania można wówczas opisać równaniem:

$$r_a = p k_a S_a (1 - \theta) \quad (7)$$

gdzie: p – ciśnienie reagenta gazowego, k_a – stała szybkości reakcji azotowania.

Część substancji zaadsorbowanej na powierzchni żelaza rozpuszcza się w objętości nanokrystalitów, a część pozostaje na powierzchni. Jeśli najwolniejszym etapem procesu jest szybkość adsorpcji i reakcji powierzchniowej, wówczas pozostałe etapy procesu, w tym dyfuzja, są na tyle szybkie, że ustala się stan równowagi pomiędzy substancjami na powierzchni i w objętości nanokrystalitów, opisany równaniem McLeana-Langmuira [24]:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{X_b}{1 - X_b} e^{-\Delta G_{\text{seg.}}(X_b)/RT} \quad (8)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura.

Zgodnie z przyjętym modelem, w stanie równowagi gradient stężeń w objętości nanokrystalitów nie występuje. Po przekroczeniu stężenia krytycznego (niezbędnego do

przejścia przemiany fazowej żelazo-azotek żelaza) nanokrystality ulegają przemianie fazowej w całej swojej objętości. W warunkach kinetycznych krystality ulegają przemianie fazowej w ustalonej kolejności – od najmniejszych do największych.

Przy wykorzystaniu powyższych założeń zaproponowano [15] matematyczny opis związku pomiędzy funkcją rozkładu mas nanokrystalitów (ang. *Grain Mass Distribution*, GMD) a szybkością reakcji azotowania:

$$r_a = \frac{Q_n m_n k_a f(P)}{t_n' \sum_n Q_n m_n} = f(GMD) \frac{k_a f(P)}{t_n'} \quad (9)$$

gdzie: Q_n – prawdopodobieństwo występowania n -tej frakcji nanokrystalitów, m_n – stopień zaazotowania odpowiadający przereagowaniu n -tej frakcji nanokrystalitów, t_n' – czas, po którym n -ta frakcja nanokrystalitów osiąga stężenie krytyczne azotu w żelazie.

Powyzszą zależność zastosowaliśmy w pracy [H7] do określenia rozkładu wielkości nanokrystalitów (ang. *Grain Size Distribution*, GSD). Uzyskany rozkład wielkości nanokrystalitów porównano z wynikami otrzymanymi metodą rentgenograficzną [25]. Stwierdzono, że zaproponowana nowa metoda w porównaniu z metodami konwencjonalnymi umożliwia uzyskanie dokładniejszych wyników. Zaobserwowano, że przemysłowy żelazowy katalizator syntezy amoniaku charakteryzuje się bimodalnym rozkładem wielkości nanokrystalitów (zastosowana metoda rentgenograficzna wskazywała na występowanie jednomodalnego rozkładu wielkości nanokrystalitów).

Kolejnym etapem moich prac było określenie wpływu temperatury wygrzewania w wodrze (zakres 500-700°C) na morfologię nanomateriału, w szczególności na zmianę rozkładu wielkości nanokrystalitów [H8]. Nanokrystaliczne żelazo o średnich wielkościach nanokrystalitów z zakresu 20-40 nm azotowano amoniakiem w temperaturze 475°C. Na podstawie wyników pomiarów szybkości reakcji azotowania określiłem rozkłady wielkości nanokrystalitów za pomocą metody przedstawionej w pracy [H7]. Stwierdziłem, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrasta średnia wielkość nanokrystalitów, a bimodalny rozkład wielkości ulega zmianie na jednomodalny.

Zgodnie z modelem powierzchni aktywnej katalizatora w procesie syntezy amoniaku [7, 8] tlenki potasu, wapnia i glinu zwilżają powierzchnię katalizatora „podwójną warstwą”. Energia powierzchniowa jest kompensowana energią tworzenia wiązań między powierzchniowymi atomami metalu a promotorami strukturalnymi [H9]. Promotory strukturotwórcze (Al_2O_3 , CaO) stabilizują nanokrystaliczną, trójwymiarową strukturę katalizatora, natomiast promotor aktywujący (K_2O) zwiększa aktywność powierzchni

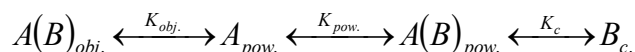
katalizatora. Można interpretować egzotermiczny proces zwilżania powierzchni żelaza promotorami, uwzględniając różnice w entalpii tworzenia się odpowiednich tlenków [7, 10] – tlenki glinu i wapnia są wypierane z powierzchni przez tlenek potasu. Wpływ temperatury procesu redukcji na pole powierzchni i strukturę katalizatora żelazowego oraz proces zwilżania powierzchni nanokrystalicznego żelaza promotorami i ich migrację opisano w pracach [11, 12]. Stwierdzono, że zwiększenie temperatury procesu do temperatury wyższej niż temperatura tworzenia nanomateriału powoduje ustalenie się nowego stanu równowagi z krystalitami o większych rozmiarach, ale z mniejszą ich liczbą. Obniżenie temperatury nie powoduje jednak zmiany rozkładu wielkości krystalitów. Układ osiąga stan równowagi w temperaturze równej lub większej od temperatury tworzenia. W temperaturach niższych można mówić jedynie o równowadze między fazą gazową a powierzchnią. Morfologia katalizatora zależy zatem od temperatury procesu redukcji, lecz po ustaleniu się struktury w danej temperaturze struktura ta jest stabilna do tej temperatury. Na podstawie powyższych stwierdzeń wyjaśniłem obserwowane zjawiska wzrostu nanokrystalitów oraz zmiany rozkładu ich wielkości migracją promotorów (K_2O , CaO , Al_2O_3).

Termodynamika układu nanokrystaliczne żelaza-azot-wodór

W latach 90-tych ubiegłego stulecia zespół pod kierownictwem profesora Waleriana Arabczyka podjął badania zjawisk zachodzących na powierzchni monokryształu żelaza jako układzie modelowym α -Fe/O/S/K [6]. Na podstawie analizy wyników tych badań postawiono hipotezę [7], że struktura nanomateriałów może być wynikiem ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy powierzchnią i objętością nanokrystalitów a składnikami rozlokowanymi w przestrzeniach między nanokrystalitami. Opracowano także praktyczną metodę określania składu chemicznego powierzchni nanokrystalicznego żelaza *in situ* w warunkach panujących w reaktorze syntezy amoniaku, uwzględniając istnienie stanu równowagi w nanomateriałach [13].

Hipotezę o formowaniu się stabilnej struktury nanomateriałów, będącej wynikiem ustalania się stanu równowagi termodynamicznej, obecnie potwierdziliśmy i wyjaśniliśmy teoretycznie, a wyniki opublikowaliśmy w pracach [H9, H10, H11, H12, H13].

Wyniki numerycznych badań modelowych dotyczących zjawiska równowagi dwuskładnikowego układu modelowego, w którym powierzchnia pojedynczego krystalitu (substancja A) jest pokryta w stopniu θ inną substancją (B):



przedstawiliśmy w pracy [H9].

Stałe równowagi, K , zdefiniowano w następujący sposób:

$$\begin{aligned}
 K_{obj.} &= \frac{X_{A,obj.}}{X_{A,pow.}} \\
 K_{pow.} &= \frac{X_{A(B),pow.}}{X_{A,pow.}} \\
 K_c &= \frac{X_{B,c}}{X_{A(B),pow.}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

gdzie: X – stężenie molowe; indeksy dolne: A – substancja A, B – substancja B, $A(B)$ – atomy substancji A pokryte atomami substancji B, $obj.$ – objętość nanokrystalitu, $pow.$ – powierzchnia nanokrystalitu, c – faza na zewnątrz nanokrystalitu (źródło substancji B).

Energie powierzchniowe niepokrytej powierzchni substancji A (γ_A) i powierzchni substancji A pokrytej substancją B ($\gamma_{A(B)}$) zdefiniowano jako:

$$\begin{aligned}
 \gamma_A &= \frac{\sum_i S_{A,i} \gamma_{A,i}}{S_A} \\
 \gamma_{A(B)} &= \frac{\sum_i S_{A(B),i} \gamma_{A(B),i}}{S_{A(B)}}
 \end{aligned} \tag{11}$$

gdzie: S_A – pole powierzchni właściwej niepokrytej, $S_{A(B)}$ – pole powierzchni właściwej pokrytej (rozwinętej); indeks dolny i – oznacza różne płaszczyzny krystalograficzne obecne na powierzchni zarówno niepokrytej jak i pokrytej.

Czysta powierzchnia, na której znajdują się jedynie atomy substancji A (układ jednoskładnikowy, $\theta = 0$) charakteryzuje się największą energią powierzchniową (są tam jedynie atomy powierzchniowe o wolnych wiązaniach). Rezultatem częściowego pokrycia powierzchni ($0 < \theta < 1$) jest zmniejszenie energii powierzchniowej nanokrystalitu w wyniku wysycenia wolnych wiązań części atomów powierzchniowych ($\gamma_A > \gamma_{A(B)}$). Przy założeniu, że $\theta_1 < \theta_2$, energie powierzchniowe można uszeregować następująco:

$$\gamma_A > \gamma_A (1-\theta_1) + \gamma_{A(B)} \theta_1 > \gamma_A (1-\theta_2) + \gamma_{A(B)} \theta_2 \tag{12}$$

Wartość całkowitej energii powierzchniowej, γ :

$$\gamma = \gamma_A (1-\theta) + \gamma_{A(B)} \theta \tag{13}$$

osiąga minimum w stanie równowagi.

Energia wewnętrzna układów złożonych z co najmniej dwóch substancji zależy zatem od wartości energii powierzchniowej atomów oraz energii wiązań pomiędzy atomami

chemisorbowanymi a powierzchniowymi atomami krystalitu. Po procesie pokrywania powierzchni układ substancji A+B osiągnie minimum energii w wyniku skompensowania nadmiaru energii powierzchniowej przez utworzenie wiązań między powierzchniowymi atomami obu substancji.

Zaproponowaliśmy bilans energetyczny dla badanego układu:

$$S_{A(B)} Q \theta + S_A \gamma_A = S_{A(B)} [\gamma_A (1-\theta) + \gamma_{A(B)} \theta] + (S_{A(B)} - S_A) \gamma_A \quad (14)$$

gdzie: Q – energia oddziaływania atomów substancji B znajdujących się na powierzchni substancji A z atomami tej substancji.

Lewa strona powyższego równania jest sumą energii powierzchniowej niepokrytej powierzchni nanokrystalitu oraz energii, Q , wydzielającej się w procesie pokrywania powierzchni A substancją B. Prawa strona równania jest sumą energii powierzchniowej nanokrystalitu A, którego powierzchnia jest częściowo pokryta substancją B, oraz energii potrzebnej do rozwinięcia powierzchni.

Na podstawie powyższego bilansu określiliśmy związek stopnia rozwinięcia powierzchni nanomateriału, $S_{A(B)}/S_A$, z efektami energetycznymi towarzyszącymi procesowi pokrywania powierzchni substancji A substancją B. Przykładowo w procesie segregacji atomów B z substancji A relacja ta przedstawia się następująco:

$$\frac{S_{A(B)}}{S_A} = \frac{2\gamma_A}{2\gamma_A - \theta(\Delta G_{pow.} + \Delta G_{segr.})} = \frac{2\gamma_A}{2\gamma_A - \theta[RT \ln(K_{pow.} K_{obj.})]} \quad (15)$$

gdzie: $\Delta G_{pow.} = \gamma_{A(B)} - \gamma_A$.

Po uwzględnieniu powyższych spostrzeżeń stwierdziliśmy [H9], że jeżeli nanomateriał powstał w warunkach, w których szybkość procesu formowania nanostruktur nie jest limitowana szybkością dyfuzji, to ustali się równowaga między powierzchnią a objętością krystalitów i ich otoczeniem.

Z termodynamicznego punktu widzenia zmniejszenie pola powierzchni właściwej związane jest ze zmniejszeniem stopnia pokrycia powierzchni, a tym samym z koniecznością dostarczenia energii do układu w celu usunięcia chemisorbowanych atomów. Konsekwencją zmniejszenia stężenia tych atomów jest wzrost rozmiaru krystalitów. Podwyższenie temperatury substancji nanokrystalicznej do temperatury wyższej niż temperatura jej tworzenia prowadzi do ustalenia się nowego stanu równowagi, zdefiniowanego nowym rozmiarem i liczebnością krystalitów, a zatem również wielkością powierzchni właściwej.

Podsumowując ten etap prac, można stwierdzić, że kluczowym zjawiskiem umożliwiającym formowanie się stabilnych nanostruktur jest pokrywanie powierzchni nanocząstek inną substancją w momencie ich tworzenia.

W trakcie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem ustalają się stany stacjonarne, w których skład fazy gazowej i stałej nie zmienia się w czasie, a maksymalny stopień przereagowania materiału nanokrystalicznego jest funkcją temperatury i potencjału azotującego fazy gazowej [15]. W stanach tych mogą występować układy zarówno jednofazowe, jak i dwufazowe, w których obok siebie istnieją nanokrystality stanowiące roztwór azotu w żelazie oraz nanokrystality, które już uległy przemianie fazowej do azotku Fe_4N . Zaobserwowano [18], że w stanach stacjonarnych ze wzrostem stopnia przereagowania nanokrystality ulegają przemianie fazowej w kolejności odwrotnej niż podczas pomiarów kinetycznych, tj. od największych do najmniejszych. Obserwowane zjawisko wyjaśniono, przyjmując, że pomiędzy fazą gazową a ciałem stałym ustalają się stany równowagi chemicznej. Specyficzne uporządkowanie nanokrystalitów według ich wielkości w trakcie przemian fazowych wyjaśniliśmy w pracy [H10], opisując zależności termodynamiczne i przedstawiając bilans energetyczny układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór. Przy określonym potencjale azotującym fazy gazowej nanokrystalit (nasycony roztwór stały azotu w α -żelazie, będący w stanie równowagi chemicznej) o określonej wielkości (i aktywnej powierzchni właściwej) ulega przemianie fazowej do nienasyconego roztworu azotu w γ -żelazie – jest to stan przejściowy. Następnie zachodzi przemiana fazy γ -Fe(N) do azotku γ' - Fe_4N , który ponownie jest w stanie równowagi chemicznej. Proces ten jest procesem izotermicznym. Na podstawie bilansu energetycznego [H10]:

$$-\Delta G^{\alpha-\gamma}* + \Delta G_{Nb} + \Delta G_{Ns} + \Delta G_{Fes} = 0 \quad (16)$$

gdzie: $\Delta G^{\alpha-\gamma}* -$ zmiana entalpii swobodnej przemiany fazowej α -Fe(N) do γ -Fe(N), $\Delta G_{Nb} -$ zmiana entalpii swobodnej azotu rozpuszczonego w objętości nanokrystalitu żelaza, $\Delta G_{Ns} -$ zmiana entalpii swobodnej azotu chemisorbowanego na powierzchni nanokrystalitu α -Fe(N), $\Delta G_{Fes} -$ zmiana energii powierzchniowej nanokrystalitu żelaza,

stwierdziliśmy, że potencjał chemiczny azotu i energii powierzchniowej równoważy potencjał deformacji podsieci krystalicznej żelaza przy przemianie fazowej α do γ . Przemiana fazowa zachodzi przy stałej temperaturze, ciśnieniu i składzie fazy gazowej, a wartość ΔST procesu jest mała w porównaniu z ΔH , dlatego przyjęliśmy, że $\Delta G^{\alpha-\gamma}* = \Delta H^{\alpha-\gamma}*$. Określiliśmy krytyczne wartości energii, ΔH , przy których realizowana jest przemiana fazowa nanokrystalitów o różnych wielkościach z zakresu 20-80 nm. W wyniku przeprowadzonych

obliczeń stwierdziliśmy, że wyznaczone wartości tych energii zmieniają się wraz z wielkością nanokrystalitów, a dokładniej ze stosunkiem ich pola powierzchni aktywnej do objętości wg równania:

$$\Delta H = a S_a/V + b \quad (17)$$

gdzie: a , b – stałe.

Najmniejsze wartości ΔH odpowiadały nanokrystalitom największym.

Na podstawie wyników badań procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji azotków stwierdzono [20], że nanokrystaliczne wieloskładnikowe materiały mogą być w stanie równowagi chemicznej w obszarze istnienia jednej fazy krystalograficznej np. roztworu azotu w żelazie lub azotków żelaza γ' -Fe₄N_{1-x}, ϵ -Fe_xN (proces azotowania i redukcji jest odwracalny). W układzie dwuskładnikowym, gdy zachodzi przemiana fazowa występuje natomiast zjawisko histerezy dla zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotującego [19]. Pomimo wielokrotnego przeprowadzenia przemian fazowych, średni rozmiar nanokrystalitów żelaza przed azotowaniem i po redukcji azotków pozostaje bez zmian. Świadczy to o tym, że badany układ jest w równowadze i nie zachodzi w nim proces rekrytalizacji. Wymienionych powyżej zjawisk nie opisuje wykres fazowy opracowany przez Lehrera [21]. Wyjaśnienie mechanizmu wraz z podaniem termodynamicznych podstaw zjawiska histerezy dla procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji otrzymanych azotków mieszaninami amoniakowo-wodorowymi w temperaturze 350°C przedstawiliśmy w pracy [H11]. Stwierdziliśmy, że współistnienie obok siebie dwóch faz krystalograficznych (α -żelaza + azotek γ') jest możliwe zgodnie z regułą faz Gibbsa, gdy parametr związany z rozmiarem nanokrystalitu uwzględnia się jako dodatkowy stopień swobody. Zarówno w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza, jak i redukcji azotków nanokrystality ulegają przemianie fazowej w takiej samej kolejności – od największych do najmniejszych. Zależność opisana równaniem (17) obowiązuje dla obu procesów. Różne są jednak wartości współczynnika kierunkowego, a , w równaniu (17) dla procesu azotowania i redukcji. W procesie redukcji występuje mniejsza różnica krytycznych potencjałów azotujących między początkiem a końcem procesu (ΔH w mniejszym stopniu zależy od S_a/V) niż w procesie azotowania. W efekcie w zależności od kierunku reakcji (azotowanie albo redukcja) nanokrystality ulegają przemianie fazowej przy różnych potencjałach chemicznych fazy gazowej i obserwuje się zjawisko histerezy dla zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotującego.

Zależność wartości energii niezbędnej do przeprowadzenia przemiany fazowej nanokrystalitów od ich wielkości (stosunku ich pola powierzchni aktywnej do objętości) wykorzystałem w pracy [H12] przy opracowaniu nowej metody określania rozkładu wielkości nanokrystalitów. Metodą tą określiłem względny i bezwzględny rozkład wielkości nanokrystalitów żelaza w katalizatorze syntezy amoniaku, mierząc przyrosty masy azotowanej próbki odpowiadające różnym potencjałom azotującym fazy gazowej. Wielkość największego nanokrystalitu w próbce katalizatora określiłem metodą mikroskopii elektronowej. Uzyskane wyniki obliczeń porównałem z wynikami otrzymanymi za pomocą konwencjonalnej metody rentgenograficznej [25]. Stwierdziłem [H12], że za pomocą nowej metody można uzyskać wyniki o większej rozdzielczości w porównaniu z konwencjonalną metodą rentgenograficzną. Zgodnie z wynikami uzyskanymi metodą rentgenograficzną badany katalizator charakteryzował jednomodalny rozkład wielkości nanokrystalitów, podczas gdy za pomocą nowej metody stwierdzono występowanie trzech maksimów w rozkładzie wielkości nanokrystalitów żelaza w katalizatorze. Stwierdziłem [H12], że względny rozkład wielkości nanokrystalitów można określić po zmierzeniu (metodą termograwimetryczną; rentgenograficzną; spektrometrii masowej; spektroskopii: w podczerwieni (FTIR), ramanowskiej, mössbauerowskiej; techniką paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR) lub magnetycznego rezonansu jądrowego itp.) postępu reakcji chemicznej pomiędzy nanomateriałem (z przemianą fazową) a fazą gazową o różnym, zaprogramowanym potencjale chemicznym. Przy ustalonych: potencjale chemicznym fazy gazowej i temperaturze badany nanomateriał musi być w stanie równowagi. Zgodnie ze stwierdzeniami podanymi w pracy [H11], znając wartości stopnia przereagowania nanomateriału przy określonym potencjale chemicznym substratu gazowego, można wyznaczyć liczbę nanokrystalitów we frakcji, która ulega przemianie fazowej przy tym potencjale chemicznym. Wartość potencjału chemicznego fazy gazowej przy przemianie fazowej nanokrystalitu zależy natomiast od wielkości nanokrystalitu. Po określeniu wielkości największego nanokrystalitu w próbce (np. metodą mikroskopii elektronowej) można oszacować wielkości pozostałych nanokrystalitów zawartych w badanej próbce i w konsekwencji podać bezwzględny rozkład ich wielkości.

Na podstawie przedstawionych informacji o równowadze w nanomateriałach, histerezie i wpływie rozkładu wielkości nanokrystalitów na badane procesy można opracowaną metodę określania rozkładu wielkości nanokrystalitów uogólnić, uzyskując nowe narzędzie do określania właściwości fizykochemicznych nanomateriałów w stanie równowagi. Jeżeli w

stanie równowagi badamy właściwość chemiczną albo fizyczną nanomateriału, to w zależności od metody pomiarowej można określić zmiany mierzonych wartości parametrów odpowiednich dla danej metody wraz ze zmianą krytycznego potencjału chemicznego i określić właściwości fizykochemiczne nanomateriałów jako funkcję rozkładu wielkości nanokrystalitów.

Zaproponowaną powyżej metodę badawczą rozwinęliśmy i opracowaliśmy nowatorską metodę badania nanomateriałów, którą opatentowaliśmy pn. „Chemicznym Potencjałem Programowana Reakcja” [26] (ang. *Chemical Potential Programmed Reaction – CPPR*). Polega ona na pomiarze właściwości fizykochemicznych nanokrystalicznych materiałów będących w stanie bliskim równowagi chemicznej z otaczającą je atmosferą gazową. Przy zastosowaniu tej metody możliwe jest przeprowadzenie procesów, które mogą być sterowane potencjałem chemicznym fazy gazowej, np. utleniającym, azotującym, redukującym, nawęglającym, w kontrolowany, ściśle określony sposób, zmieniając potencjał chemiczny gazu przez zmianę jego składu chemicznego lub temperatury. Mierząc określoną wielkość fizyczną lub chemiczną nanomateriału w stanie bliskim równowagi chemicznej i znając rozkład wielkości nanokrystalitów, można określić właściwość fizyczną lub chemiczną krystalitu o określonej wielkości. Prowadzi to do otrzymania ogólnej zależności:

$$\frac{d(\text{wł. fiz.} - \text{chem.})}{dP_0 + \Delta P} = \text{wł. fiz.} - \text{chem.}(GSD) \quad (18)$$

przy czym $\Delta P \rightarrow 0$.

Metoda CPPR została nagrodzona Złotym Medalem z Wyróżnieniem podczas *International Warsaw Invention Show 2015*.

Wyniki pomiarów uzyskane za pomocą zaproponowanej metody przedstawiliśmy w pracy [H13]. Badaliśmy reakcję azotowania nanokrystalicznego żelaza mieszaninami gazowymi o różnych potencjałach azotujących. Stosowaliśmy różne przyspieszenia zmiany stężeń amoniaku i wodoru. Stwierdziliśmy [H13], że metoda CPPR umożliwia także prowadzenie pomiarów kinetycznych w stanach bliskich równowagi. Określiliśmy minimalne potencjały azotujące, wymagane do rozpoczęcia reakcji azotowania. Potwierdziliśmy występowanie zjawiska histerezy (zaobserwowane w innych eksperymentach [19]). Określiłem rozkład wielkości nanokrystalitów żelaza w katalizatorze syntezy amoniaku. Stwierdziłem występowanie bimodalnego rozkładu wielkości krystalitów. Zaobserwowałem, że dokładność metody pomiarowej zwiększa się wraz ze zmniejszeniem przyspieszenia zmian potencjału azotującego fazy gazowej.

Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Uzyskane wyniki badań dotyczących termodynamiki i kinetyki procesów zachodzących w układzie nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór pozwoliły na sformułowanie poniższych wniosków, które stanowią jednocześnie najważniejsze osiągnięcia pracy:

1. Określono zależność szybkości katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie i nanokrystalicznych azotkach żelaza od potencjału azotującego. Stwierdzono, że na fazie żelazowej szybkość rozkładu amoniaku wzrasta, natomiast na fazie azotkowej zmniejsza się wraz ze wzrostem potencjału azotującego.
2. Zaproponowano model pozwalający na określenie w stanach stacjonarnych procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem wartości takich parametrów jak stężenie azotu w objętości żelaza, entalpia segregacji oraz stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem.
3. Zaproponowano sposób określania stężenia miejsc aktywnych na powierzchni nanokrystalicznego żelaza poprzez pomiar szybkości reakcji rozkładu amoniaku.
4. Określono zależność minimalnego potencjału azotującego, przy którym rozpoczyna się przemiana fazowa α -żelaza do azotku γ' -Fe₄N, od wielkości azotowanych nanokrystalitów żelaza (lub od ich pola powierzchni właściwej).
5. Opracowano chemiczną metodę określania rozkładu wielkości nanokrystalitów opartą na pomiarach szybkości reakcji chemicznej (w fazie stałej) pomiędzy substancją nanokrystaliczną a fazą gazową.
6. Określono wpływ temperatury redukcji wodorem nanokrystalicznych tlenków żelaza na morfologię nanokrystalicznego żelaza.
7. Na podstawie zaproponowanego bilansu energetycznego dla procesu pokrywania powierzchni substancji A substancją B określono związek stopnia rozwinięcia powierzchni nanomateriału, $S_{A(B)}/S_A$, z efektami energetycznymi towarzyszącymi procesowi pokrywania powierzchni substancji A substancją B. Stwierdzono, że kluczowym zjawiskiem umożliwiającym formowanie się stabilnych nanostruktur jest pokrywanie powierzchni nanocząstek inną substancją w momencie ich tworzenia.
8. Opracowano bilans energetyczny układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór. Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń modelowych z użyciem bilansu energetycznego wyjaśniono zjawisko polegające na tym, że w stanach stacjonarnych

- ze wzrostem stopnia przereagowania (i potencjału azotującego) nanokrystality α -żelaza ulegają przemianie fazowej do azotku γ' w kolejności wg swojej wielkości od największych do najmniejszych.
9. Wyjaśniono mechanizm wraz z podaniem termodynamicznych podstaw zjawiska histerezy dla zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotującego w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem.
 10. Zaproponowano, żeby w rozważaniach termodynamicznych dla układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór parametr związany z rozmiarem nanokrystalitu uwzględnić jako dodatkowy stopień swobody. Stwierdzono, że zgodnie z regułą faz Gibbsa możliwe jest wówczas współistnienie w stanach równowagi obok siebie dwóch faz krystalograficznych (α -żelaza + azotek γ').
 11. Opracowano chemiczną metodę określania rozkładu wielkości nanokrystalitów opartą na pomiarze stopnia przereagowania substancji nanokrystalicznej odpowiadającego określonemu potencjałowi chemicznemu fazy gazowej.
 12. Przy użyciu opracowanych chemicznych metod określania rozkładu wielkości nanokrystalitów oznaczono względny i bezwzględny rozkład wielkości nanokrystalitów żelaza w przemysłowym katalizatorze syntezy amoniaku. Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi za pomocą konwencjonalnej metody rentgenograficznej. Stwierdzono, że za pomocą nowej metody można uzyskać wyniki o większej rozdzielczości w porównaniu z konwencjonalną metodą rentgenograficzną.
 13. Opracowano metodę pn. „Chemicznym Potencjałem Programowana Reakcja” (ang. *Chemical Potential Programmed Reaction – CPPR*) do określania właściwości fizykochemicznych nanomateriałów będących w stanie bliskim równowagi chemicznej z otaczającą je atmosferą gazową. Przy zastosowaniu tej metody możliwe jest przeprowadzenie procesów (które mogą być sterowane potencjałem chemicznym fazy gazowej) w kontrolowany, ściśle określony sposób, zmieniając potencjał chemiczny gazu. Mierząc określoną wielkość fizyczną lub chemiczną nanomateriału w stanie bliskim równowagi chemicznej i znając rozkład wielkości nanokrystalitów można określić właściwość fizyczną lub chemiczną krystalitu o określonej wielkości.

Rafał Pelka

Cytowana literatura

- [1] K. Aika, K. Tamaru, *Ammonia synthesis over non-iron catalysts and related phenomena*, Ammonia. Catalysis and manufacture (A. Nielsen, Ed.), Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [2] J. R. Jennings, *Catalytic ammonia synthesis. Fundamentals and practice*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [3] G. Ertl, *Reactions at solid surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2009**.
- [4] G. A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**.
- [5] H. Liu, *Ammonia synthesis catalysts: innovation and practice*, World Scientific Publishing, Singapore, **2013**.
- [6] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, *Applied Surface Science* **1997**, *108*, 379.
- [7] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, D. Moszyński, *Langmuir* **1999**, *15*, 5790.
- [8] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, K. Kałucki, *Vacuum* **1994**, *45*, 267.
- [9] R. Schlögl, *Preparation and activation of the technical ammonia synthesis catalyst*, Catalytic ammonia synthesis, Fundamental and practice, (J. R. Jennings, Ed.), Plenum Press, New York, **1991**.
- [10] W. Arabczyk, I. Jasińska, K. Lubkowski, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, *83*, 385.
- [11] I. Jasińska, W. Arabczyk, *Chemical Papers* **2005**, *59*, 496.
- [12] I. Jasińska, K. Lubkowski, W. Arabczyk, *Annals of the Polish Chemical Society* **2003**, *2*, 1205.
- [13] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, *Applied Surface Science* **2002**, *196*, 423.
- [14] W. Arabczyk, R. Pelka, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 411.
- [15] R. Pelka, W. Arabczyk, *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1506.
- [16] W. Arabczyk, R. Wróbel, *Solid State Phenomena* **2003**, *94*, 185.
- [17] R. Wróbel, W. Arabczyk, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 9219.
- [18] D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk, *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 253108.
- [19] I. Moszyńska, D. Moszyński, W. Arabczyk, *Przemysł Chemiczny* **2009**, *88*, 526.
- [20] B. Wilk, W. Arabczyk, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 20185.
- [21] E. Lehrer, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1930**, *36*, 383.
- [22] Z. Lenzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk, *Catalysis Letters* **2009**, *129*, 119.
- [23] W. Arabczyk, R. Pelka, D. Moszyński, Sposób określania rozkładu wielkości lub masy kryształitów, Patent Nr 216582, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 30.04.2014.
- [24] J. Benard, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1983**, *13*, 261.
- [25] R. Pielaszek, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *382*, 128.
- [26] W. Arabczyk, R. Pelka, B. Wilk, A. Hełminiak, Sposób badania nanomateriałów poprzez określenie ich właściwości fizykochemicznych, zgłoszenie patentowe P.413552 z dnia 18.08.2015.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W roku 1998 rozpocząłem studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Dyplom magistra inżyniera uzyskałem w roku 2003 po obronie pracy pt. „Analiza dynamiki kaskady reaktorów rurowych z dzielonym recyklem”, wykonanej pod kierunkiem dra inż. Henryka Merty. Uzyskane wyniki badań opublikowano w 4 artykułach w czasopismach z listy *Journal Citation Reports* (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 1-4**). Za pracę otrzymałem nagrodę drugiego stopnia przyznaną przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w konkursie prac ukończonych w Politechnice Śląskiej w Gliwicach w 2003 r. (**Zał. 3, pkt IIK, poz. 1**).

W latach 2004-2005, po ukończeniu studiów magisterskich, pracowałem w firmie Sozoprojekt Sp. z o.o. na stanowisku asystenta projektanta. W zakresie moich obowiązków zawodowych było opracowywanie: projektów technologicznych dla branż chemicznej, energetycznej, wydobywczej; operatów wodnoprawnych; ocen oddziaływania instalacji na środowisko; ocen instalacji pod kątem spełnienia wymagań Najlepszej Dostępnej Technologii; wniosków o udział przedsiębiorstw w systemie handlu emisjami; wniosków o uzyskanie pozwoleń zintegrowanych dla instalacji objętych dyrektywą IPPC (ang. *Integrated Pollution Prevention and Control*) i in.

1 października 2005 roku zostałem słuchaczem Studium Doktoranckiego na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). Pracę badawczą prowadziłem w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska (ITChNiŚ) pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Waleriana Arabczyka. Stopień doktora w dziedzinie nauk technicznych, specjalność technologia nieorganiczna uzyskałem 8 grudnia 2009 roku po obronie pracy doktorskiej pt. „Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO , Fe_xN ”, która decyzją Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie została uznana za wyróżniającą. Praca doktorska została wyróżniona również przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz Polski Klub Katalizy. Wyniki pracy doktorskiej zostały opublikowane w 10 artykułach w czasopismach z listy *Journal Citation Reports* (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 5-14**).

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było zbadanie procesów azotowania i utleniania nanokrystalicznego żelaza promowanego tlenkami glinu i wapnia oraz wyjaśnienie mechanizmów tych procesów. Pomiary przeprowadziłem z zastosowaniem technik badawczych takich jak: termograwimetria, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego,

atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym, spektroskopia Mössbauera, mikroskopia elektronowa, metoda desorpcji cieplnej oraz modelowanie numeryczne.

W trakcie realizacji pracy doktorskiej badałem reakcję azotowania nanokrystalicznego żelaza promowanego (tlenkami glinu, wapnia i potasu) razem z reakcją katalitycznego rozkładu amoniaku jako przykład dwóch reakcji równoległych. Procesy chemiczne prowadziłem w obszarze, w którym szybkość reakcji powierzchniowej limitowała szybkość procesu. Wyniki pomiarów szybkości reakcji azotowania interpretowałem z wykorzystaniem założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Przeprowadziłem symulacje numeryczne badanych procesów, a wyniki modelowania numerycznego porównałem z danymi doświadczalnymi. Na tej podstawie oszacowałem wartości parametrów kinetycznych i termodynamicznych charakteryzujących badane procesy. Stwierdziliśmy, że połączenie pomiarów termogravimetrycznych z analizą składu fazy gazowej, uzupełnione pomiarami metodą XRD, pozwala kontrolować proces azotowania nanokrystalicznego żelaza i określać szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na każdym etapie tego procesu. W równaniu opisującym szybkość reakcji azotowania zaproponowaliśmy nową postać funkcji stężeniowej oraz uwzględniłem zmiany stopnia zaazotowania (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 14**).

Określiłem szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku przy różnej zawartości azotu w żelazie i przy różnych stopniach pokrycia powierzchni aktywnej azotem. Stwierdziłem, że szybkości reakcji azotowania i rozkładu amoniaku zmieniają się podczas procesu azotowania. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku jest większa na fazie α -Fe(N) niż na γ '-Fe₄N. Reakcja azotowania przebiega z największą szybkością podczas azotowania fazy α -Fe. Oszacowałem wartości stałych szybkości reakcji rozkładu oraz procesu adsorpcji amoniaku. Obliczyłem liczbę zderzeń oraz wartość współczynnika przylegania amoniaku.

Na podstawie wyników pomiarów stopni zaazotowania nanokrystalicznego żelaza w stanach stacjonarnych określiłem minimalne potencjały azotujące i porównałem je z wynikami przedstawionymi na diagramie fazowym Lehrera (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 14**).

Stwierdziliśmy, że szybkość procesu azotowania zależy od wielkości nanokrystalitów. Na tej podstawie poprzez pomiar szybkości reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza określiłem w badanych próbkach rozkłady mas nanokrystalitów żelaza.

Zaobserwowałem, że nanokrystaliczne żelazo promowane nie jest piroforyczne w atmosferze tlenu w zakresie temperatur 300-500°C, w przeciwieństwie do nanokrystalicznego żelaza bez promotorów. Dodatek tlenku glinu i tlenku wapnia powoduje, że tworzy się warstwa tlenkowa stabilna w danej temperaturze z w/w zakresu. Obserwowałem, iż im

wyższa temperatura procesu, tym niższy jest stopień utlenienia. W przypadku próbki o największej zawartości tlenku glinu stopień utlenienia żelaza w danej temperaturze był niższy niż w przypadku, gdy w próbkach był obecny jeszcze dodatkowo tlenek wapnia i/lub potasu. Stwierdziliśmy, że stabilna warstewka tlenkowa była zbudowana ze spinelu inwersyjnego, w którym ok. 30% jonów żelaza w podsieci A magnetytu było podstawionych przez jony glinu. Zaproponowaliśmy wzór powstałego spinelu jako $\text{Fe}_2\text{AlFe}_6\text{O}_{12}$ (**Zał. 3, pkt II A, poz. 8**).

W latach 2006-2008 byłem członkiem Samorządu Doktorantów i reprezentantem doktorantów w Senacie Politechniki Szczecińskiej.

23 lutego 2009 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie. Od 1 czerwca 2010 roku do chwili obecnej pracuję w tym Instytucie na stanowisku adiunkta. W 2010 roku po ukończeniu Kursu Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich uzyskałem także kwalifikacje pedagogiczne do pracy nauczycielskiej.

Od 2014 r. jestem Kierownikiem Zakładu Nowych Materiałów i Katalizy w ramach ITChNiŚ ZUT w Szczecinie.

Biorę czynny udział w pracach i projektach badawczych realizowanych w Instytucie. Uczestniczyłem w szeregu prac związanych z badaniami i otrzymywaniem nanomateriałów w szczególności żelazowego lub żelazowo-kobaltowego katalizatora syntezy amoniaku (**Zał. 3, pkt II A, poz. 15, 18**). Do tej pory współuczestniczyłem w realizacji 6 projektów badawczych i byłem kierownikiem 4 projektów, których tematyka była związana z moją rozprawą habilitacyjną.

Brałem aktywny udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, na których przedstawiłem łącznie 62 prace (**Zał. 3, pkt III B**). Ponadto wygłosiłem 9 referatów w języku angielskim na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych (**Zał. 3, pkt III L**).

Za pracę naukową zostałem 6 razy uhonorowany przez JM Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nagrodami indywidualnymi I, II i III stopnia (**Zał. 3, pkt III D, poz. 1-6**). Za działalność naukową otrzymałem również szereg krajowych i międzynarodowych nagród (**Zał. 3, pkt III K**).

Istotną część mojej pracy stanowią zajęcia dydaktyczne (**Zał. 3, pkt III I**). Prowadziłem lub prowadzę zajęcia na kierunkach studiów „Technologia chemiczna”, „Nanotechnologia”, „Inżynieria chemiczna” oraz „Chemia”. Prowadzę również zajęcia w języku angielskim (dla studentów w programie Erasmus). Prowadzę wykłady z takich przedmiotów jak „Termodynamika techniczna”, „Wstęp do katalizy”, „Przemysłowe procesy katalityczne”,

„Projekt technologiczny”, „Zasady projektowania i modelowania materiałów nanostrukturalnych”, „Techniki rezonansowe w badaniach nanomateriałów”. Ponadto, opracowałem i prowadziłem ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne z takich przedmiotów jak „Termodynamika techniczna”, „Zasady projektowania i modelowania materiałów nanostrukturalnych”, „Grafika komputerowa i techniki projektowania (CAD)”, „Technologie chemiczne przemysłu nieorganicznego i inżynierii środowiska”, „Elektrotechnika z elementami elektroniki”, „Nanomateriały funkcjonalne”, „Przemysłowe laboratorium technologiczne”, „Metody syntezy związków nieorganicznych”. Prowadzone przeze mnie zajęcia laboratoryjne dla studentów programu Erasmus to: „*Heterogenous catalysis*”, „*Industrial automation and process control*” i „*Applied metrology and measurements for chemists*”. Byłem promotorem 6 oraz recenzentem 5 prac inżynierskich i magisterskich. Prace te były związane z prowadzonymi przeze mnie badaniami. Od 2015 roku jestem promotorem pomocniczym trzech doktorantów wykonujących prace doktorskie w ITChNiŚ (Zał. 3, pkt IIIK) – dwie osoby już uzyskały stopień naukowy doktora (Zał. 3, pkt IIIK, poz. 1 i 2). Byłem również opiekunem studentów III roku Technologii Chemicznej specjalność Technologia Nieorganiczna podczas zajęć w ramach Przemysłowego Laboratorium Technologicznego (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.). W roku 2009 w ramach letniej szkoły programu Erasmus (LLP Erasmus Programme 2009, CoNan Intensive Programme, Gdańsk) prowadziłem wykład w języku angielskim o nanomateriałach.

Aktywnie uczestniczę w promocji nauki wśród młodzieży – m.in. od roku akademickiego 2015/2016 współpracuję przy opracowaniu i realizacji oferty zajęć dla młodzieży ponadgimnazjalnej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

Moje doświadczenie naukowe zostało uznane przez krajowe i międzynarodowe środowisko naukowe, o czym świadczy 17 zaproszeń do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach jak: *Polish Journal of Chemical Technology*, *Journal of Physical Chemistry*, *Catalysis Science & Technology*, *Applied Catalysis (A i B)*, *Catalysis Communications*, *ACS Catalysis*, *Applied Surface Science*, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *RSC Advances*, *Recent Patents on Nanotechnology* (Zał. 3, pkt IIIK, poz. 1-12).

W 2012 roku w ramach programu Top 500 Innovators organizowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego odbyłem dwumiesięczny staż na Uniwersytecie Stanforda w Stanach Zjednoczonych. Program ma na celu podniesienie kwalifikacji

naukowców i pracowników centrów transferu technologii w zakresie współpracy z gospodarką, zarządzania badaniami naukowymi oraz komercjalizacji ich wyników. Tematy wykładów (zrealizowano 240 godzin) i zajęć praktycznych to: *Innovation, Entrepreneurship, Intellectual Property, Leading and Executing, Research and Management*. Plan pobytu obejmował ponadto szereg wizyt studyjnych w takich firmach i instytucjach jak: *IDEO and The d.school, Plug and Play, Googleplex, Exponent, VAIL, Polycom, NASA Ames, USPTC*. Obecnie jestem członkiem *Stanford Club of Poland* oraz Stowarzyszenia TOP 500 Innovators (**Zał. 3, pkt IIIH, poz. 5, 6**).

W 2015 roku rozpocząłem realizację projektu pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych nanokrystalicznego żelaza oraz nanokrystalicznych azotków, węglików i tlenków o określonych wielkościach krystalitów” w ramach programu Lider (LIDER/025/489/L-5/13/NCBR/2014), organizowanego i finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Celem tego programu jest umożliwienie młodym naukowcom zdobycie doświadczenia w zakresie kierowania realizacją projektu badawczego. Dzięki temu młodzi pracownicy nauki mogą podnieść swoje kompetencje w samodzielnym budowaniu, zarządzaniu oraz kierowaniu własnym zespołem badawczym. Ponadto program stymuluje współpracę naukowców z przedsiębiorcami w związku z realizacją badań o potencjale wdrożeniowym. Prowadzony przeze mnie projekt dotyczy otrzymywania nanomateriałów o określonej, zaplanowanej wielkości nanokrystalitów. Podstawą realizacji projektu jest model przebiegu reakcji nanokrystalicznych materiałów z fazą gazową, w którym etapem limitującym szybkość procesu jest szybkość reakcji zachodzącej na powierzchni ciała stałego (adsorpcyjny obszar reakcji chemicznej). Z tego modelu wynika, że w reakcji chemicznej przemiana fazowa substratu w produkt zależna jest od wielkości nanokrystalitów. W warunkach pomiarów kinetycznych nanokrystality ulegają reakcji chemicznej w kolejności wg ich wielkości (od najmniejszych do największych). Z tego badania wynika, że zbiór nanokrystalitów jednej substancji można rozdzielić na drodze chemicznej na dwie substancje o różnej średniej wielkości nanokrystalitów. Dobierając odpowiednio procesy chemiczne, w których jedna z substancji zostanie usunięta z układu reakcyjnego, można uzyskać materiał nanokrystaliczny o mniejszym zakresie wielkości krystalitów. Celem projektu jest opracowanie praktycznej metody, dzięki której możliwe będzie uzyskiwanie proszków nanokrystalicznych azotków, węglików i tlenków żelaza o ściśle określonych wielkościach krystalitów. Przy azotowaniu nanokrystalicznych materiałów o szerokim zakresie wielkości krystalitów nie uzyskuje się produktów o stechiometrycznym składzie, co w znacznym

stopniu ogranicza możliwości określenia ich właściwości fizykochemicznych. Opracowanie metody rozdziału nanokrystalitów umożliwi dalsze badania azotków, węglików i tlenków o ściśle określonym składzie chemicznym. Po otrzymaniu na tej drodze związków żelaza o różnej wielkości krystalitów wykonywane są badania właściwości fizykochemicznych pozwalające na znalezienie zależności wiążących wielkości krystalitów z ich właściwościami fizykochemicznymi. Badania tych właściwości są ukierunkowane na określenie przydatności nowych substancji jako materiałów mogących mieć zastosowanie w technologiach związanych z magnetycznym zapisem danych, jako nośniki ładunków w proszkach kserograficznych, napelniacze do nowych kompozytów polimerowych o właściwościach ferromagnetycznych przewodzących prąd elektryczny oraz w materiałach chroniących przed zakłóceniami elektromagnetycznymi. Celem naukowym projektu jest wykonanie pomiarów szybkości reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza, redukcji powstałych azotków oraz ich termicznego rozkładu. W oparciu o wyniki tych badań rozwijana jest teoria przebiegu reakcji chemicznej w układach nanokrystaliczne ciało stałe-gaz w poszukiwaniu zależności pomiędzy szybkością reakcji chemicznej a wielkością nanokrystalitów. Prowadzone są również badania nad korelacją pomiędzy minimalnym potencjałem azotującym a wielkością nanokrystalitów żelaza.

Wielokrotnie wchodziłem w skład Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej. Obecnie jestem członkiem Wydziałowej Komisji ds. Wdrażania Programu POL-on. Byłem członkiem zespołu odpowiedzialnego za przygotowanie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie do akredytacji instytucjonalnej (**Zał. 3, pkt IIIQ, poz. 1-3**).

Współpracuję z przemysłem chemicznym – aktywnie uczestniczyłem w rozmowach zakończonych podpisaniem listów intencyjnych o współpracy Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z takimi zakładami przemysłowymi jak np. Seco/Warwick Europe Sp. z o.o., Grupa Azoty S.A. Zakłady Chemiczne Police. Byłem zaangażowany jako ekspert w projekcie, w ramach którego przeprowadzono Foresight Regionalny Województwa Zachodniopomorskiego w obszarze „Chemia” (**Zał. 3, pkt. IIIN, poz. 1**). Należę do Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Polskiego Klubu Katalizy, *American Chemical Society* oraz Szczecińskiego Towarzystwa Naukowego (**Zał. 3, pkt. IIH, poz. 1-4**).

6. Wykaz dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy obejmuje łącznie 33 publikacje (w tym 32 w czasopismach z listy Journal Citation Reports, JCR), z czego 19 przypada na okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (wszystkie w czasopismach z listy JCR). Jestem współautorem 19 artykułów pełnotekstowych w materiałach konferencyjnych, 5 patentów oraz 4 zgłoszeń patentowych. Wyniki prowadzonych przeze mnie badań były prezentowane w formie 26 prac na konferencjach krajowych i 36 na konferencjach zagranicznych.

- Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 9 grudnia 2016 r.: **815**
- Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: **64,065**
- Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z bieżącymi danymi: **68,505**
- Liczba cytowań publikacji według bazy ICI Web of Science: **219** (bez autocytowań: **140**)
- Indeks Hirscha według bazy ICI Web of Science: **10**

Rafał Pelka