

Autoreferat

Dariusz Moszyński

Rozprawa habilitacyjna

**Przemiany struktury powierzchni oraz struktury krystalicznej
katalizatora żelazowego w procesach syntezy i rozkładu amoniaku**

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

1. *Imię i nazwisko.*

Dariusz Moszyński

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

1999 - doktor nauk technicznych

Dziedzina – nauki techniczne

Specjalność – technologia chemiczna

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Tytuł pracy: „Wpływ pierwiastków elektroakceptorowych na aktywność katalizatora żelazowego”

1994 - magister inżynier

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Tytuł pracy: „Oddziaływania fosforu, siarki i tlenu na powierzchni polikrystalicznego żelaza”

3. *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.*

2001-2002

staż naukowy: Leibniz Universität Hannover, Hanower, Niemcy

2000-2001

staż naukowy: Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Niemcy

1999-obecnie

adiunkt: Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska (od 2009 roku pod zmienioną nazwą Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie)

1997-1999

asystent: Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska

1994 – 1997

studia doktoranckie: Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska

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/artystycznego,

Cykl publikacji na temat:

Przemiany struktury powierzchni oraz struktury krystalicznej katalizatora żelazowego w procesach syntezy i rozkładu amoniaku

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

- (H-1) W. Arabczyk, U. Narkiewicz, D. Moszyński:
Double-Layer Model of the Fused Iron Catalyst for Ammonia Synthesis. **Langmuir** 15 (1999) 5785.
- (H-2) W. Arabczyk, D. Moszyński, I. Jasińska:
On the Reduction of Iron Catalyst for Ammonia Synthesis. **Polish Journal of Chemical Technology** 4 (2002) 1-5.
- (H-3) U. Narkiewicz, D. Moszyński, M. Broślawski:
Mobility of potassium in the iron catalyst. **Reviews on Advanced Materials Science** 8 (2004) 37-43.
- (H-4) U. Narkiewicz, D. Moszyński, M. Broślawski:
Thermal diffusion of potassium on the modified iron surface. **Applied Surface Science** 252 (2005) 833-38.
- (H-5) W. Arabczyk, J. Zamłynny, D. Moszyński:
The Influence of hydrogen sulphide on the kinetics of ammonia decomposition over a doubly promoted iron catalyst. **Polish Journal of Chemistry** 80 (2006) 345-50.
- (H-6) W. Arabczyk, D. Moszyński, U. Narkiewicz, R. Pelka, M. Podsiadły:
Poisoning of iron catalyst by sulfur. **Catalysis Today** 124 (2007) 43-48.
- (H-7) I. Moszyńska, D. Moszyński, W. Arabczyk:
Zjawisko histerezy procesów azotowania i redukcji w układzie nanokrystaliczne żelazo - amoniak - wodór. **Przemysł Chemiczny** 88 (2009) 526-29.
- (H-8) W. Arabczyk, J. Zamłynny, D. Moszyński:
Kinetics of nanocrystalline iron nitriding. **Polish Journal of Chemical Technology** 12 (2010) 38-43.
- (H-9) D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk:
Iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system. **Materials Letters** 78 (2012) 32-34.
- (H-10) D. Moszyński, K. Kiełbasa, W. Arabczyk:
Influence of crystallites' size on iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system. **Materials Chemistry and Physics** 141 (2013) 674-79.
- (H-11) D. Moszyński, I. Moszyńska:
Przemiany fazowe podczas procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza. **Przemysł Chemiczny** 92 (2013) 1332-35.
- (H-12) D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk:
The transformation of α -Fe into γ '-Fe₄N in nanocrystalline Fe-N system: Influence of Gibbs-Thomson effect. **Applied Physics Letters** 103 (2013) 253108.

Moszyński

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

Wprowadzenie ogólne

Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku jest substancją badaną od początku XX wieku. Przez ten okres określono jego optymalny skład, pozwalający na osiągnięcie wysokiej aktywności katalitycznej, a także trwałości w warunkach procesu syntezy amoniaku. Scharakteryzowano jego budowę wewnętrzną, a także opisano przemiany strukturalne, towarzyszące procesom redukcji oraz aktywacji katalizatora.

W latach 70-tych XX wieku nastąpił szybki rozwój metod analitycznych, przede wszystkim spektroskopii elektronowej, pozwalających na badanie składu i struktury powierzchni ciał stałych. Ich zastosowanie do badań katalizatora żelazowego oraz jego uproszczonych modeli pozwoliło na przybliżone określenie składu i struktury warstwy powierzchniowej tego materiału oraz określenie funkcji poszczególnych składników katalizatora. Wyniki powyższych badań są ujęte w monografiach, które ukazały się na przełomie lat 80-tych i 90-tych ubiegłego wieku.

Mimo szerokiego zakresu badań tego katalizatora, pod koniec XX-tego wieku pewne jego właściwości nadal pozostawały niewyjaśnione lub ich interpretacja była kontrowersyjna. Szczególnie istotną kwestią była rzeczywista struktura warstwy powierzchniowej katalizatora, bezpośrednio odpowiedzialnej za jego właściwości katalityczne. Istniejące modele opisujące ten problem były opracowane albo na podstawie badań makroskopowych katalizatora pracującego w warunkach syntezy amoniaku, albo na podstawie badań modelowych modyfikowanej powierzchni żelaza. Brakowało ujęcia całościowego, łączącego informacje uzyskane podczas badań rzeczywistych katalizatorów żelazowych z badaniami modelowymi.

Korzystając z doświadczeń zgromadzonych w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie), podjęto próbę opracowania całościowego opisu struktury katalizatora żelazowego oraz sprawdzenia jego zgodności z właściwościami rzeczywistego kontaktu wykorzystywanego w przemyśle. Częścią tych prac był przedstawiony poniżej cykl badań.

Celem głównym było opracowanie spójnego modelu opisującego właściwości i zachowanie katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku, ze szczególnym uwzględnieniem struktury warstwy powierzchniowej, oraz sprawdzenie stosowalności takiego modelu. W pierwszym etapie skupiłem się na określeniu wpływu potasu oraz siarki na właściwości katalizatora żelazowego. W trakcie badań zaobserwowano, że pod wpływem atmosfery gazowej oddziałującej z powierzchnią katalizatora żelazowego znacząco zmienia on swoją strukturę krystaliczną. Rozszerzono zatem zakres prac o badania przemian struktury krystalicznej

katalizatora żelazowego pod wpływem atmosfery gazowej o zmiennym stężeniu amoniaku.

Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

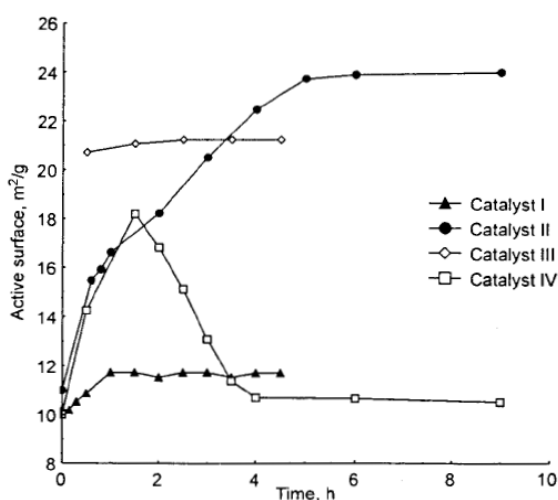
Bezpośrednio po uzyskaniu doktoratu, będąc członkiem zespołu badawczego prof. Waleriana Arabczyka, współuczestniczyłem w tworzeniu modelu opisującego strukturę katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku. Model ten po raz pierwszy w literaturze naukowej kompleksowo podejmował zagadnienie zależności pomiędzy składem chemicznym katalizatora, jego strukturą wewnętrzną, strukturą powierzchni katalizatora oraz właściwościami katalitycznymi [H-1].

Katalizator żelazowy jest materiałem porowatym, o znacznie rozwiniętej powierzchni. W przypadku takich materiałów niezrównoważenie energii powierzchniowej prowadzi do procesów spiekania ziaren materiału i obniżenia jego powierzchni właściwej. W przypadku katalizatora żelazowego proces ten jest powolny, mimo że materiał ten pracuje w temperaturach rzędu 350 - 520 °C przez kilkanaście lat. Przyjęto zatem hipotezę, że badany materiał znajduje się w stanie quasi-równowagowym i istnieje mechanizm prowadzący do zrównoważenia nadmiaru energii powierzchniowej wynikającego ze znacznego rozwinięcia powierzchni katalizatora. Badania składu powierzchni rzeczywistego katalizatora żelazowego wykazały, że powierzchnia katalizatora nie jest czystą powierzchnią metalu, lecz pokryta jest strukturą składającą się z atomów tlenu związanych z atomami promotorów, przede wszystkim potasu. Zaproponowano model powierzchni katalizatora żelazowego, gdzie atomy metalu związane są bezpośrednio z warstwą atomów tlenu, powyżej której znajdują się atomy promotorów (np. potasu, glinu lub wapnia). Wskazano, że istnieje ścisły związek między rodzajem promotora obecnego na powierzchni katalizatora a liczbą atomów tlenu występujących w warstwie pośredniej. Energia powierzchniowa wynikająca z rozwinięcia powierzchni żelaza jest w takiej strukturze równoważona przez energię wiązań żelazo-tlen. W rezultacie stopień rozwinięcia powierzchni katalizatora żelazowego jest związany z obecnością promotorów, a szczególną rolę pełni w tym układzie potas.

Potas uważany był za tzw. promotor elektronowy, którego główną rolą jest zmiana rozkładu ładunków powierzchniowych, ułatwiająca przebieg procesów elementarnych prowadzących do syntezy amoniaku. W oparciu o zaproponowany model obecność potasu na powierzchni katalizatora prowadzi do powstania struktury warstwy powierzchniowej, z wytworzeniem optymalnej liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych.

Na podstawie powyższego modelu można przewidzieć, że zmiana zawartości potasu w katalizatorze prowadzi powinna do zmian aktywności katalitycznej, a także zmian struktury wewnętrznej, ze szczególnym uwzględnieniem stopnia rozwinięcia powierzchni.

Modyfikując skład katalizatora żelazowego przez usunięcie lub dodanie związków potasu, potwierdzono powyższe przewidywania. Po wymyciu z katalizatora żelazowego jonów potasu, wygrzewanie go w atmosferze wodoru, prowadzi do rozwinięcia jego powierzchni (rys. 1) [H-2]. Jednocześnie obserwuje się znaczny spadek jego aktywności katalitycznej.



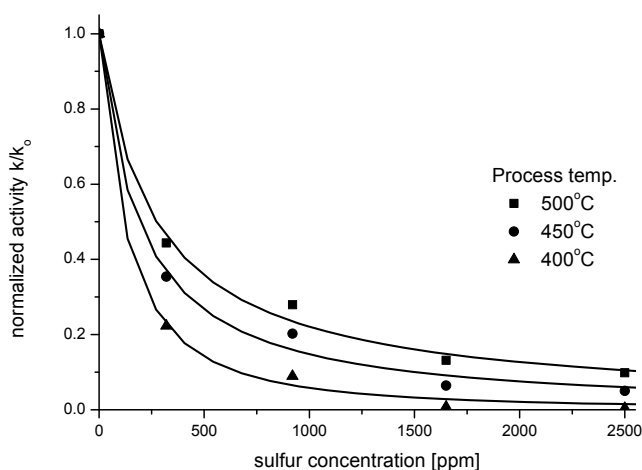
Rysunek 1. Zmiana powierzchni właściwej modyfikowanych katalizatorów podczas wygrzewania w atmosferze wodoru, w temperaturze 500 °C. Katalizatory: I – przemysłowy, niemodyfikowany; II – przemysłowy, po wymywaniu K_2O ; III – wytopiony bez związków potasu; IV – katalizator III po impregnacji w roztworze związków potasu [H-2]

Natomiast, gdy katalizator żelazowy pierwotnie wytopiony bez dodatku związków potasu zostanie wzbogacony w takie związki, np. poprzez impregnację, to wygrzewanie go prowadzi do powstania kontaktu o obniżonej powierzchni właściwej, lecz wysokiej aktywności katalitycznej. Zachowanie takie wskazuje na zachodzenie procesu wymiany atomów promotorów na powierzchni katalizatora. Usunięcie atomów potasu prowadzi przypuszczalnie do zastąpienia ich jonami glinu lub wapnia. Zgodnie z modelem powierzchni opisanym wcześniej, obecność glinu lub wapnia w warstwie powierzchniowej prowadzi do rozwinięcia powierzchni właściwej katalizatora, co istotnie obserwowano. Modyfikacja struktury katalizatora żelazowego, po wprowadzeniu związków potasu do katalizatora wstępnie ich nie zawierającego, sugeruje zajście procesu dyfuzji atomów potasu z powierzchni ziaren katalizatora, a następnie wymianę obecnych tam atomów glinu i wapnia na atomy potasu.

Badając skład powierzchni katalizatora za pomocą spektroskopii elektronów Augera wykazano, że atomy potasu zawarte w ziarnie katalizatora są mobilne i ich dyfuzja po powierzchni katalizatora jest możliwa [H-3, H-4]. Obserwowano transport atomów potasu z ziarna katalizatora żelazowego na czystą powierzchnię żelaza, co potwierdza przewidywania

modelu powierzchni katalizatora dotyczące zwilżalności powierzchni żelaza przez atomy potasu i tlenu. Warstwa powierzchniowa złożona z atomów potasu i tlenu tworzy się, gdy dostępne jest źródło atomów potasu. Stwierdzono także występowanie transportu potasu między ziarnami katalizatora odbywające się w warunkach procesu syntezy amoniaku. Proces ten prowadzi do wyrównywania stężeń potasu w stykających się ze sobą ziarnach katalizatora i może mieć praktyczne zastosowanie w procesach regeneracji złoża katalizatora żelazowego.

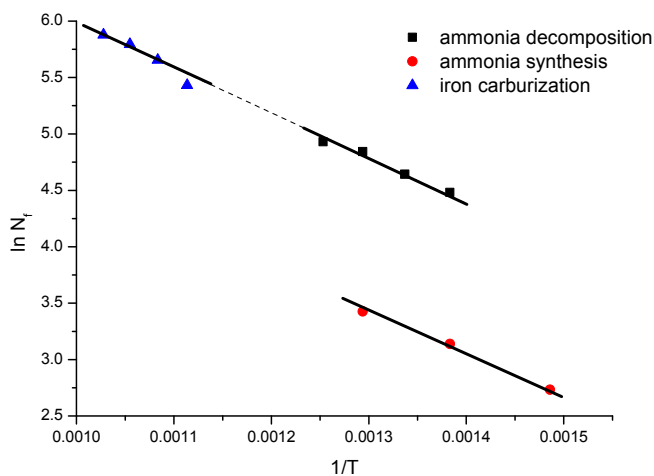
Wpływ trucizn, a szczególnie związków siarki, na właściwości katalityczne kontaktu żelazowego badany był szczegółowo w przeszłości. Związki siarki silnie wiążą się z powierzchnią żelaza, co prowadzi do trwałego blokowania miejsc adsorpcyjnych na jego powierzchni. Moje badania procesu dezaktywacji powierzchni żelaza prowadzono w warunkach reakcji syntezy amoniaku, rozkładu amoniaku oraz rozkładu metanu (nawęglania żelaza) [H-5, H-6]. Stwierdzono, że stopień dezaktywacji katalizatora zmienia się nie tylko wraz z zawartością trucizny, ale także zależy od temperatury procesu (rys. 2). Klasyczny mechanizm procesu zatrucia powierzchni katalizatora przez blokowanie miejsc aktywnych nie pozwala na wyjaśnienie takiego zachowania układu.



Rysunek 2. Aktywność względna zatrutego katalizatora żelazowego podczas procesu syntezy amoniaku [H-6].

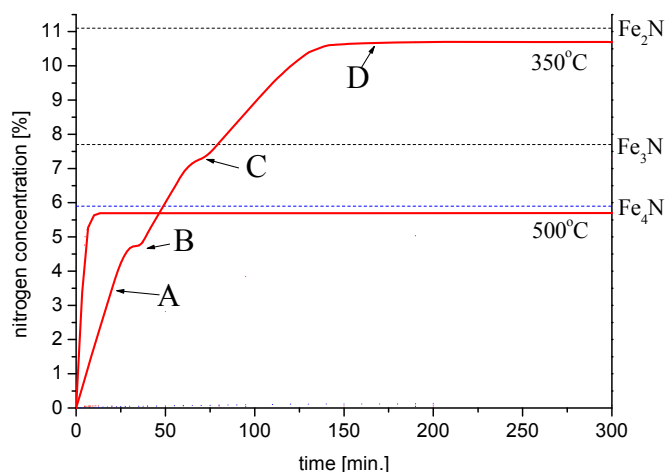
Korzystając z modelu katalizatora żelazowego przedstawionego w publikacji [H-1] zaproponowano mechanizm rekonstrukcji struktury powierzchni materiału poprzez wiązanie się części atomów siarki z promotorami, zachodzące w podwyższonych temperaturach. W ten sposób uwalniana jest część miejsc adsorpcyjnych zajętych przez atomy siarki, co prowadzi do częściowej regeneracji powierzchni aktywnej katalizatora. Jednocześnie proces zatrucia katalizatora żelazowego siarką został wykorzystany jako rodzaj sondy pozwalającej określić liczbę wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni katalizatora w rzeczywistych warunkach

reakcji katalitycznej. Na podstawie tej analizy wykazano, że ze wzrostem temperatury liczba wolnych miejsc adsorpcyjnych w katalizatorze żelazowym wzrasta (rys. 3).

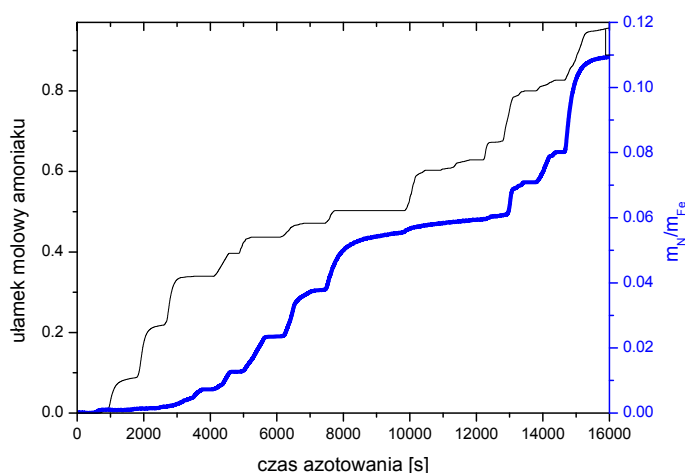


Rysunek 3. Zależność liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni katalizatora żelazowego od temperatury dla procesów syntezy i rozkładu amoniaku oraz nawęglania żelaza w atmosferze metanu [H-6].

Reakcja rozkładu amoniaku na powierzchni żelaza wykorzystana została jako jeden z procesów testowych w badaniach właściwości katalizatora żelazowego. Przy dużych stężeniach amoniaku w mieszaninie gazowej przepływającej ponad katalizatorem obserwuje się proces azotowania żelaza. Proces ten jest stosunkowo dobrze opisany w literaturze naukowej, z powodu wagi jaką ma w metalurgii i inżynierii materiałowej. Wykonane przeze mnie badania procesu azotowania katalizatora żelazowego [H-8] wskazały, że w przypadku tego materiału występują odstępstwa zachowania się układu od przewidywań opartych na dostępnym opisie literaturowym. Na rysunku 4 przedstawiono m.in. proces azotowania prowadzony w temperaturze 350 °C, gdzie zaznaczono charakterystyczne punkty przegięcia krzywej azotowania katalizatora, oznaczone literami B i C. Odpowiadać one powinny osiągnięciu przez układ jednego ze składów stechiometrycznych, odpowiednio Fe_4N oraz Fe_3N . Jednak obserwuje się je znacznie poniżej oczekiwanych wartości stężenia azotu w materiale. Natomiast obserwacje prowadzone metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) wykazały, że w punkcie B występują jednocześnie wszystkie trzy fazy krystaliczne: $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ oraz $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$, których istnienie w tym procesie przewiduje analiza układu fazowego żelazo - azot. Ta obserwacja także nie mogła być wyjaśniona na podstawie istniejących opisów tego układu fazowego. Tak specyficzne zachowanie układu skłoniło mnie do rozszerzenia zakresu badań o analizę przemian strukturalnych zachodzących w katalizatorze żelazowym podczas oddziaływania na niego mieszaniny amoniaku i wodoru.



Rysunek 4. Zmiana zawartości azotu w katalizatorze żelazowych w czasie jego azotowania w atmosferze amoniaku [H-8].



Rysunek 5. Zmiana stopnia zaazotowania żelaza podczas procesu azotowania w zmiennej atmosferze azotującej [H-7].

Przeprowadziłem serię badań procesu azotowania katalizatora żelazowego w warunkach

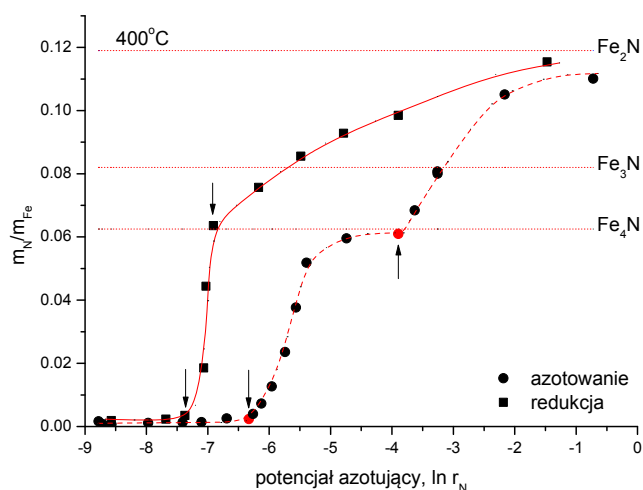
zmiennego potencjału azotującego zdefiniowanego jako $r_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$, gdzie p_{NH_3} i p_{H_2} to

odpowiednie ciśnienia cząstkowe w mieszaninie gazowej [H-7, H9, H-11]. W warunkach procesu azotowania, gdy wartość potencjału azotującego jest stała osiągnąony stopień

zaazotowania żelaza, zdefiniowany jako stosunek masy azotu do masy żelaza, $\frac{m_N}{m_{Fe}}$, także jest

stały. Prowadząc proces azotowania przez stopniowe zwiększanie potencjału azotującego otrzymuje się charakterystyczną krzywą schodkową przedstawioną na rysunku 5. Określony stopień zaazotowania żelaza można osiągnąć również w procesie dwuetapowym. W pierwszym

etapie żelazo azotowane jest do wybranego stopnia zaazotowania, a następnie potencjał azotujący jest stopniowo zmniejszany. Otrzymuje się wtedy zależność o charakterze podobnym do przedstawionej na rys. 5, lecz ze zmniejszającym się stopniem zaazotowania. W obu typach procesu wartości potencjału azotującego oraz stopnia zaazotowania są dla danego stanu stacjonarnego stałe, i przyjęto je za parametry charakteryzujące ten stan. Zależność stopnia zaazotowania od potencjału azotującego dla dwuetapowego cyklu: azotowanie żelaza - redukcja azotków żelaza, ma charakter krzywej histerezy (rys. 6). Cykle histerezy można prowadzić wielokrotnie, a przebieg krzywej nie będzie ulegał zmianie. Analizując zmiany struktury krystalicznej katalizatora żelazowego podczas procesów azotowania żelaza oraz redukcji azotków żelaza stwierdzono zależność składu fazowego tego materiału od potencjału azotującego mieszaniny gazowej [H-11].



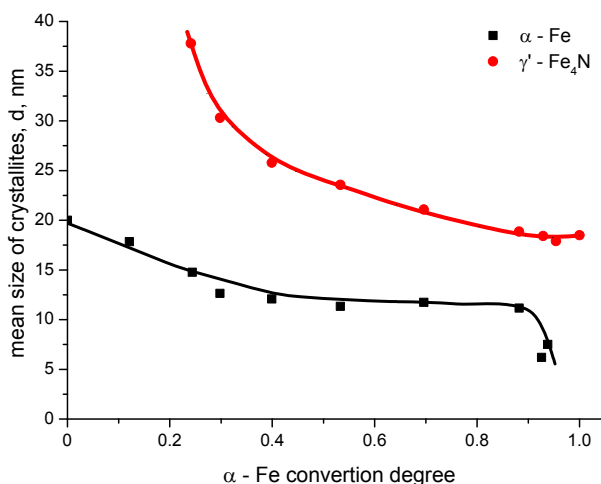
Rysunek 6. Zależność stopnia zaazotowania od potencjału azotującego podczas procesu azotowania katalizatora żelazowego w temp. 400 °C [H-7].

Katalizator żelazowy wykorzystywany jako substrat w prezentowanym cyklu badań jest materiałem zbudowanym z nanokrystalitów, których rozmiary zawierają się w przedziale od ok. 5 nm do ok. 60 nm przy czym średnia ich wielkość wynosi około 20 nm. To właśnie jego nanokrystaliczna struktura odróżnia go od badanych wcześniej próbek zawierających żelazo w postaci litej lub co najwyżej proszków o rozmiarze ziaren rzędu mikrometrów. Postawiono zatem hipotezę, że przedstawione powyżej specyficzne zmiany struktury katalizatora żelazowego pod wpływem mieszaniny amoniaku i wodoru wynikają z jego nanokrystalicznej budowy.

Do weryfikacji tej hipotezy wykorzystano badania zmian struktury krystalicznej tego materiału prowadzone *in situ* metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Stwierdzono, że przy najniższych

wartościach potencjału azotującego transformacji do azotku żelaza ulegają tylko krystality żelaza o najwyższych rozmiarach (rys. 7) [H-12]. Zwiększanie potencjału azotującego prowadzi do zmniejszania się średniej wielkości krystalitów żelaza, spowodowanej transformacją krystalitów o coraz mniejszych rozmiarach geometrycznych. Zmieniając rozkład wielkości krystalitów katalizatora żelazowego przez jego wygrzewanie w wysokich temperaturach, osiągnięto zmianę kształtu krzywej histerezy cyklu azotowanie – redukcja [H-10]. Materiał zbudowany z krystalitów o większych rozmiarach ulegał procesowi azotowania w sposób bardzo zbliżony do grubokrystalicznych.

Obserwowaną zależność między zachodzeniem przemiany fazowej żelaza a składem fazy gazowej powiązano ze zjawiskiem Gibbsa-Thomsona. W przypadku materiałów o rozwiniętej powierzchni fazowej, a takim jest katalizator żelazowy, potencjał termodynamiczny układu modyfikowany jest znacząco przez wpływ czynnika pochodzącego od energii powierzchniowej [H-10]. Z tego powodu, warunki termodynamiczne niezbędne do osiągnięcia pewnego stanu, np. zmiany struktury krystalicznej, zmieniają się wraz ze zmianą rozmiarów geometrycznych krystalitów żelaza. Występowanie tego zjawiska pozwala wyjaśnić przedstawione wcześniej anomalie obserwowane doświadczalnie podczas procesu azotowania katalizatora żelazowego.



Rysunek 7. Zmiana średniej wielkości krystalitów podczas azotowania nanokrystalicznego żelaza przy stopniowo zwiększonym potencjale azotującym [H-12].

Przedstawione w zaprezentowanym cyklu publikacji wyniki doświadczalne oraz ich interpretacja, pozwalają na potwierdzenie przyjętego na wstępie modelu budowy katalizatora żelazowego oraz wyjaśnienie mechanizmu przemian strukturalnych oraz zmiany struktury jego powierzchni, zachodzących w czasie syntezy oraz rozkładu amoniaku. Przyczyniły się one nie tylko do lepszego zrozumienia zjawisk związanych z budową oraz działaniem katalizatora żelazowego, lecz także były podstawą do opracowania rozwiązań praktycznych przedstawionych w zgłoszeniach patentowych [Załącznik 2, pkt. C, poz (1) i (4)].

Podsumowanie – elementy nowości naukowej.

Wyniki zebrane podczas badań dotyczących zmian struktury katalizatora żelazowego w czasie syntezy oraz rozkładu amoniaku pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zaproponowano model struktury katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku, ze szczególnym uwzględnieniem jego warstwy powierzchniowej.
2. Wyjaśniono rolę promotorów w tworzeniu struktury porowatej oraz powierzchni aktywnej katalizatora żelazowego.
3. Wykazano, że modyfikacja składu chemicznego katalizatora żelazowego prowadzi do rekonstrukcji jego struktury, a także wpływa na aktywność katalityczną w sposób zgodny z zaproponowanym modelem.
4. Wykazano, że powierzchnia żelaza zwilżana jest przez atomy potasu, co prowadzi do wytworzenia struktury powierzchniowej z udziałem atomów potasu i tlenu.
5. Wykazano, że dyfuzja międzyziarnowa potasu w katalizatorze żelazowym, prowadzi do ujednorodnienia zawartości potasu w złożu katalizatora.
6. Zaobserwowano zjawisko histerezy reakcji azotowania żelaza oraz redukcji azotków żelaza występujące podczas prowadzenia procesu rozkładu amoniaku na tym katalizatorze.
7. Wykazano, że proces azotowania tego materiału zależy od jego struktury krystalicznej.
8. Wykazano, że krystality żelaza ulegają przemianom fazowym przy różnych potencjałach azotujących, w zależności od ich rozmiarów geometrycznych.
9. Zaproponowano mechanizm wyjaśniający przyczyny specyficznego zachowania się katalizatora żelazowego poddanego działaniu mieszanin gazowych o zmiennym potencjale azotującym

Proszę o uwagę

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

W 1987 roku rozpocząłem studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Dyplom magistra inżyniera uzyskałem w roku 1994 na podstawie pracy pt. „Oddziaływania fosforu, siarki i tlenu na powierzchni polikrystalicznego żelaza” wykonanej pod opieką naukową prof. dra hab. inż. Waleriana Arabczyka. Następnie rozpocząłem naukę na studiach doktoranckich, które ukończyłem w 1997 roku.

1 października 1997 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W 1999 roku obroniłem pracę doktorską pt. „Wpływ pierwiastków elektronoakceptorowych na aktywność katalizatora żelazowego”. Dotyczyła ona wpływu związków siarki, fosforu, chloru oraz arsenu na aktywność katalizatora żelazowego w procesie syntezy amoniaku.

Od 1997 roku pod moją opieką znajduje się specjalistyczna aparatura naukowa do analizy składu powierzchni ciał stałych metodami spektroskopii elektronowych. W związku z tym zaangażowany byłem w badania naukowe oparte na wykorzystaniu tych metod analitycznych do określania przebiegu procesów powierzchniowych zachodzących pod wpływem różnych czynników. Badania te kontynuowałem pod kierunkiem prof. H. J. Grabke od stycznia 2000 do czerwca 2001 w czasie pobytu na stażu naukowym w Max-Planck-Institut für Eisenforschung w Düsseldorfie (Niemcy). Badanie te dotyczyły zjawiska katastrofalnego nawęglania żelaza i stali, a szczególnie wpływu związków siarki na ten proces. Moja część badań obejmowała analizę składu powierzchni żelaza podczas procesu nawęglania oraz określenie wpływu związków siarki na ten proces. Ustalono, że zaadsorbowane na powierzchni żelaza atomy siarki w znacznym stopniu ograniczają formowanie się warstw grafitowych, co dalej zapobiega lawinowemu narastaniu depozytu węglowego. Badania te przyczyniły się do zrozumienia mechanizmu oddziaływania związków siarki na proces katastrofalnego nawęglania stali.

Bezpośrednio po zakończeniu pracy w Düsseldorfie swoje doświadczenie w dziedzinie spektroskopii elektronowych oraz znajomość techniki próżniowej wykorzystałem podczas stażu naukowego w Uniwersytecie im. Leibniza w Hanowerze (Niemcy). Półtoraroczna praca w tej instytucji, w grupie badawczej prof. Ronalda Imbihla, zaowocowała opracowaniem innowacyjnej aparatury badawczej łączącej możliwości technik elektronospektroskopowych z zaletami obrazowania dynamiki procesów powierzchniowych metodą elipsometrii. Aparat ten został wykorzystany do badania procesów utleniania metanolu na powierzchni miedzi.

Od roku 2003, po powrocie ze stażu zagranicznego, kontynuowałem badania dotyczące przemian struktury katalizatora żelazowego związane z tematyką stanowiącą cykl publikacji wchodzących w skład przedstawionego osiągnięcia naukowego. Jednocześnie prowadziłem prace projektowe nowego systemu badawczego do analizy powierzchni ciał stałych metodami spektroskopii elektronowych. Efektem tej pracy było zbudowanie i uruchomienie w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie unikatowej aparatury badawczej, łączącej możliwości analizy za pomocą spektroskopii i mikroskopii elektronowej z technikami modyfikacji materiałów w warunkach *in situ*. Jako jedna z niewielu instalacji badawczych na świecie, umożliwia ona bezpośredni transfer badanego materiału bez kontaktu z atmosferą, pomiędzy spektrometrem elektronowym a wysokorozdzielczym, skaningowym mikroskopem elektronowym. Jednocześnie jest ona wyposażona w reaktor wysokociśnieniowy, pozwalający na pracę z analizowanym materiałem pod ciśnieniem do 2 MPa. Dzięki takiej konstrukcji możliwe jest przygotowanie powierzchni badanego materiału w warunkach zbliżonych do tych, które występują w warunkach procesów przemysłowych, a następnie analizę jego morfologii oraz składu powierzchniowego takimi technikami badawczymi jak spektroskopia fotoelektronów (XPS), spektroskopia elektronów Augera (AES), czy techniki temperaturowo programowane (TPD, TPSR).

Prace badawcze prowadzone w tej pracowni dotyczyły m. in.:

- wpływu modyfikacji azotem oraz metalami ziem rzadkich struktury tlenku tytanu,
- wpływu procesów preparatyki na strukturę powierzchni nanokrystalicznych tlenków cynku oraz cyrkonu,
- procesów adsorpcji związków siarki i węgla na adsorbentach węglowych,
- funkcjonalizacji powierzchni nanorurek węglowych.

Wyniki tych badań zostały opublikowane w 12 artykułach w czasopismach z listy Journal Citation Reports.

Korzystając z doświadczeń zdobytych podczas badań procesu syntezy amoniaku oraz procesów azotowania, w roku 2005 rozpocząłem badania nowych katalizatorów syntezy amoniaku opartych na azotkach kobaltowo-molibdenowych. Prowadziłem je w ramach dwóch projektów badawczych, których byłem kierownikiem. Wynikiem tej pracy jest opracowanie nowego katalizatora syntezy amoniaku, opartego na azotkach kobaltowo-molibdenowych promowanych chromem oraz potasem, którego aktywność katalityczna przewyższa tradycyjny katalizator żelazowy. Otrzymane wyniki są przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych oraz artykułów w czasopismach z listy JCR. Kontynuacją tych badań jest projekt badawczy

realizowany przez naszą uczelnię we współpracy z Politechniką Warszawską oraz Instytutem Nawozów Sztucznych w Puławach. W projekcie tym jestem kierownikiem jednego z zadań.

Oprócz rozwijania własnych zainteresowań badawczych czynnie uczestniczę w projektach badawczych realizowanych w macierzystym Instytucie. Byłem wykonawcą w dziewięciu projektach badawczych finansowanych przez KBN, MNiSW oraz NCBR. Tematyka tych projektów dotyczyła różnych aspektów wytwarzania i wykorzystania katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku oraz procesów azotowania żelaza i innych metali przejściowych.

Mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora obejmuje **38 publikacji** (łącznie IF z roku publikacji = **59,523**), w tym **32 publikacje w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR)** oraz **5 zgłoszeń patentowych. Jestem także współautorem podręcznika.** Według Web of Science liczba cytowań wszystkich artykułów wynosi **207** (bez autocytowań 177), **indeks Hirscha wynosi 9**. Wyniki swojej pracy naukowej prezentowałem również w trakcie **25 konferencji międzynarodowych** oraz **12 konferencji krajowych**.

Za osiągnięcia naukowe zostałem **czterokrotnie uhonorowany nagrodami indywidualnymi Rektora Politechniki Szczecińskiej i Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie**. W roku 2000 byłem **członkiem zespołu uhonorowanego Nagrodą Ministra Edukacji Narodowej**. W roku 2011 nasz wynalazek „Sposób określania wielkości nanokrystalitów żelaza w przemysłowym katalizatorze syntezy amoniaku” został **nagrodzony srebrnym medalem na V Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Innowacji IWIS 2011**.

W latach 2006-2008 byłem członkiem Komitetu Organizacyjnego Niemiecko-Polskich Seminariów Doktoranckich organizowanych we współpracy Politechniki Szczecińskiej z Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung z Drezna.

Jestem kierownikiem Pracowni Spektroskopii Elektronowych znajdującej się w strukturze Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. W latach 2011-2014 kierowałem wykonaniem badań prowadzonych na zlecenie Politechniki Łódzkiej oraz Politechniki Poznańskiej. Badania te były częścią projektów finansowanych z funduszy Unii Europejskiej, Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka: „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych dla środowiska”, „Silseskwioxany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”.

Moje doświadczenie naukowe znalazło uznanie poprzez zaproszenie mnie do wykonania recenzji w renomowanych czasopismach naukowych: Journal of Materials Science, Energy&Fuels, Materials Science – Poland, Polish Journal of Chemical Technology oraz Journal

of Photonics for Energy. Wykonałem także recenzję wniosku skierowanego do Narodowego Centrum Nauki.

Jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Znaczną część swojego czasu poświęcam pracy dydaktycznej. Jestem współautorem podręcznika M. Gryta, R. J. Kaleńczuk, D. Moszyński: *Grafika komputerowa*, wydanego przez Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej. Od 1999 roku prowadziłem wykłady dla studentów

- kierunku technologia chemiczna: Analiza instrumentalna, Chemia do wyboru, Elektrotechnika z elementami elektroniki, Elementy automatyki i pomiary, Techniki badania produktów nieorganicznych, Technologie materiałów metalicznych, Technologie materiałów półprzewodnikowych,
- kierunku fizyka techniczna: Metody spektroskopowe w fizyce,
- kierunku nanotechnologia: Elektrotechnika z elementami elektroniki, Technologia cienkich warstw.

Prowadziłem także wykłady w języku angielskim: Electrical Engineering, Heterogeneous Catalysis oraz Physical Chemistry of Surfaces. Ponadto prowadzę zajęcia audytoryjne oraz zajęcia laboratoryjne.

Byłem opiekunem 14 prac dyplomowych, w tym 10 prac magisterskich. Recenzowałem 13 prac dyplomowych.

