



13 sierpnia 2014

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej

pt. „Przemiany struktury powierzchni oraz struktury krystalicznej katalizatora żelazowego w procesach syntezy i rozkładu amoniaku”
przedstawionej przez dr. inż. Dariusza Moszyńskiego

Dr inż. Dariusz Moszyński (rocznik 1967), absolwent, a następnie pracownik naukowy Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (wcześniej Politechniki Szczecińskiej), uzyskał w roku 1994 tytuł zawodowy magistra inżyniera oraz w 1999 roku stopień naukowy doktora nauk technicznych. Zarówno prace: magisterska jak i doktorska były zrealizowane pod kierunkiem p. prof. dr. hab. inż. Waleriana Arabczyka i dotyczyły oddziaływania różnych pierwiastków z powierzchnią katalizatora żelazowego. Tytuł bardzo dobrej rozprawy doktorskiej, którą miałem przyjemność recenzować, brzmiał: „Wpływ pierwiastków elektronoakceptorowych na aktywność katalizatora żelazowego”.

W sumie ponad trzyletni staż podoktorski Habilitant odbył w Max-Planck Institut für Eisenforschung w Düsseldorfie oraz na Leibnitz Universität w Hanowerze, pracując w grupach prof. H.J. Grabke oraz prof. R. Imbihla nad problemem wpływu siarki na proces nawęglania żelaza oraz rozwijając swoje dotychczasowe przygotowanie w zakresie badań spektroskopowych powierzchni. Praca podczas stażu w grupie prof. Imbihla dotyczyła badania reaktywności utlenionej powierzchni miedzi w reakcji utleniania metanolu. Po powrocie do kraju, pan dr inż. Dariusz Moszyński zajął się badaniem złożonych, opartych na żelazie, układów katalitycznych w grupie prof. Waleriana Arabczyka, co po ok. dziesięciu latach pracy doprowadziło do sfinalizowania rozprawy habilitacyjnej.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Recenzowana rozprawa habilitacyjna ma formę zbioru dwunastu spójnych tematycznie publikacji, ponumerowanych od H-1 do H-12. Dotyczy bardzo ważnych problemów związanych z działaniem, strukturą powierzchni i strukturą fazową w różnych stanach ewolucji katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku. Publikacjom towarzyszy obszernie omówienie, pełniące rolę „przewodnika” po nich. W omówieniu Habilitant przedstawia genezę i znaczenie swoich badań. Przygotowanie takiego omówienia jest niezwykle ważną sprawą, ponieważ całościowe przedstawienie motywacji dla podjęcia tematyki badawczej wchodzącej w zakres rozprawy habilitacyjnej nie jest możliwe w pojedynczym artykule źródłowym, który jest ukierunkowany jedynie na zagadnienia w nim poruszane. Gruntowne przemyślenie całości problematyki pozwala na odpowiednie pogrupowanie zagadnień, którymi dr inż. Dariusz Moszyński się zajmował. Świadczy to pozytywnie o pracowniku naukowym, którego dojrzałość naukowa kształtowała się w ciągu dekady od momentu uzyskania doktoratu, prowadząc do samodzielnego formułowania tematów badawczych, ich rozwiązywania dzięki rzetelnie przeprowadzonym eksperymentom i gruntownej analizie wyników oraz opracowania publikacji naukowych wydanych w czasopiśmie o obiegu światowym.

Wszystkie publikacje składające się na rozprawę habilitacyjną są wieloautorskie. Habilitant określił swój udział w ich powstaniu, najczęściej dochodzący do 80%. Ponieważ pozostali współautorzy podali swoje udziały, które po zsumowaniu z wkładem Habilitanta dają wartość 100%, należy bez zastrzeżeń uznać, że zarówno wkład koncepcyjny jak i realizatorski w powstaniu, zgłoszonych jako rozprawa habilitacyjna, publikacji leżał po stronie Habilitanta. W pracach H-5-H-12, dr inż. Dariusz Moszyński był autorem korespondencyjnym.

Koncepcja badań wchodzących w zakres habilitacji została przejrzysto przedstawiona w autoreferacie Habilitanta. Aktywność katalityczna układów opartych na żelazie jest nadal bardzo atrakcyjnym tematem badań. Badania złożonego układu Fe-NH₃-N₂-H₂ są również ważne z punktu widzenia procesu azotowania żelaza. Są to zagadnienia nader aktualne i każdy krok naprzód w kierunku poznania mechanizmów tych procesów musi być odnotowany z wielkim uznaniem.

Początkowe badania (H-1) dotyczyły opracowania spójnego modelu opisującego powiązanie struktury warstwy powierzchniowej kontaktu żelazowego do syntezy NH₃ z jego zachowaniem katalitycznym. Zaproponowano, że powierzchnia żelaza jest pokryta warstwą atomów tlenu, powyżej której są ulokowane atomy promotorów (np. potasu). Znalaziono

korelację między rodzajem promotora (K, Ca, Al) obecnego na powierzchni katalizatora a liczbą atomów tlenu występujących w warstwie pośredniej. W przypadku potasu w strukturze warstwy powierzchniowej może być generowana optymalna liczba wolnych miejsc adsorpcyjnych. Wg modelu zweryfikowanego doświadczeniem, zmiana ilości potasu w katalizatorze prowadzi do zmian aktywności katalitycznej, a także zmian wielkości powierzchni aktywnej powierzchni [H-2]. Złożony skład kontaktu żelazowego oraz obecność trucizn (S) powodują stosowne migracje domieszek do warstwy powierzchniowej, co Habilitant wykazał w badaniach struktury powierzchni (H-3 – H-4).

Kolejny watek badań Habilitanta dotyczył badań procesu dezaktywacji żelaza w trakcie reakcji syntezy amoniaku, rozkładu amoniaku oraz rozkładu metanu [H-5, H-6]. Stwierdzono, że stopień dezaktywacji katalizatora zależy nie tylko wraz od ilości trucizny (co wykazano wcześniej), ale również od temperatury procesu. Ponieważ uznany przez większość badaczy mechanizm procesu zatrucia katalizatora przez blokowanie miejsc aktywnych nie wyjaśniał takiego zachowania, Habilitant zaproponował mechanizm rekonstrukcji struktury powierzchni w wyniku wiązania się części atomów siarki z promotorami, w wyższych temperaturach, korzystając z wcześniej zaproponowanego modelu katalizatora żelazowego (H-1). Na podstawie tej analizy dr Moszyński wykazał, że ze wzrostem temperatury liczba wolnych miejsc adsorpcyjnych w katalizatorze żelazowym rośnie, dowodząc słuszności zaproponowanego mechanizmu.

Kolejne części habilitacji były związane z badaniem zmian struktury krystalicznej żelaza w czasie procesu jego azotowania. Są to również ważne z naukowego punktu widzenia elementy rozprawy, w których dr inż. Dariusz Moszyński wykazał istotne korelacje między strukturą krystaliczną a przebiegiem procesu azotowania. Zmiana potencjału azotującego okazała się istotna w dla zachowania się katalizatora żelazowego. Odchylenia zaobserwowane dla nanokrystalicznego żelaza podczas azotowania α -Fe do γ' -Fe₄N przypisane zostały efektowi Gibbsa-Thomsona (H-12).

Reasumując, całość rozprawy dostarcza wielu nowych, bardzo ciekawych wyników i korelacji, które znacząco wzbogacają naszą wiedzę na temat podstaw struktury i działania katalizatorów żelazowych w procesach służących do syntezy amoniaku oraz azotowania żelaza. Rozprawa habilitacyjna wnosi znaczący wkład do dziedziny naukowej reprezentowanej przez dr. inż. Moszyńskiego, tzn. do nauki o katalizie, szczególnie w odniesieniu do jej roli w wyjaśnieniu czynników wpływających na przebieg procesów przebiegających w złożonym układzie żelazo-amoniak. Dr inż. Dariusz Moszyński wykorzystał komplementarne nowoczesne metody badawcze (AES), które miał do dyspozycji

w swoim centrum badawczym. Wyniki pracy dr. Moszyńskiego przyniosły ważne rezultaty dla badaczy, którzy są zainteresowani zrozumieniem działania katalizatorów żelazowych.

Ocena dorobku naukowego

Dorobek naukowy dr. Dariusza Moszyńskiego jest znaczący. Z przekazanych mi dokumentów wynika, że dr Moszyński jest współautorem 38 publikacji. Większość swoich prac (32) dr Moszyński opublikował w czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej, takich jak wielce prestiżowe, bardzo cenione w wielu środowiskach: fizykochemicznym, katalitycznym, technologicznym i materiałowym. Do nich należą prace w *Materials Chemistry and Physics*, *Langmuir*, *Journal of Catalysis*, *International Journal of Hydrogen Energy*, *Applied Physics Letters* i szereg innych. Czasopisma te, w których opublikowano olbrzymią większość prac po uzyskaniu doktoratu (35 pozycji), charakteryzują się wysoką wartością współczynnika wpływu (*Impact Factor*). Dr inż. Dariusz Moszyński jest również współautorem pięciu krajowych zgłoszeń patentowych. Łączny *Impact Factor* opublikowanych prac Habilitanta wyniósł ok. 60, z czego zasadnicza część została zebrana po uzyskaniu doktoratu. Według Web of Knowledge łączna liczba cytowań dr. inż. D. Moszyńskiego wynosi 207 (z czego 177 bez autocytowań). Są to liczby, które w przypadku przedstawiciela technologii chemicznej należy uznać jeśli nie znaczące, to przynajmniej wystarczające przy ubieganiu się o stopień doktora habilitowanego. W tym też kontekście należy ocenić pokaźną moim zdaniem wartość indeksu Hirscha (9), co jest dowodem na to, że nie tylko pojedyncze (np. w *Langmuirze* czy *J. Catal.*) artykuły Habilitanta są cytowane. Dlatego uważam, że dr inż. Dariusz Moszyński jest liczącym się w świecie naukowcem pracującym w dziedzinie fizykochemii powierzchni i katalizy, którego prace znajdują szeroki oddźwięk w literaturze naukowej. Zapraszanie dr. inż. D. Moszyńskiego wygłoszenia referatów w kraju i za granicą oraz do recenzowania artykułów w ważnych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym potwierdza jego wysoką reputację. Udział w konferencjach naukowych międzynarodowych (25) i krajowych (12) należy też uznać za znaczący. Jedyne błęd w dokumentacji złożonej z rozprawą jest na str. 14 Załącznika nr 2, gdzie dwukrotnie omyłkowo podano miejsce 12 Międzynarodowego Kongresu Katalizy – Amsterdam, podczas kongres ten odbył się w Granadzie (Hiszpania).

Poza materiałem wchodzącym w zakres niniejszej rozprawy należy wysoko ocenić wkład Autora w syntezę i badania charakterystyczne nowych nanomateriałów, które mogą w przyszłości stanowić interesujące obiekty dla katalizy. Do takich materiałów należy zaliczyć modyfikowane azotki kobaltowo-molibdenowe, których zachowanie katalityczne w reakcji

syntezy amoniaku jest lepsze od zachowania klasycznych katalizatorów żelazowych. Badania te przyczyniły się do poznania molekularnej struktury centrów aktywnych i ich ewolucji w różnych stanach biografii katalizatora. Ponadto, p. dr inż. Dariusz Moszyński postrzegany jest jako wysokiej klasy specjalista w zakresie stosowania technik spektroskopii elektronów do badania układów katalitycznych modelowych i realnych, w różnych stadiach ich biografii.

Dr inż. Dariusz Moszyński brał aktywny udział w realizacji projektów badawczych, finansowanych przez KBN, MNiSW, NCBiR, jako wykonawca (w sumie 10 projektów), oraz kierownik dwóch projektów. Dlatego zauważa się intensywne pozyskiwanie przez Habilitanta środków na badania.

Jako pracownik naukowo-dydaktyczny uczelni wyższej dr inż. Dariusz Moszyński z obowiązku wykazuje aktywność na polu dydaktycznym. Jego zajęcia ze studentami kilku kierunków studiów obejmują od 1999 roku prowadzenie wykładów i ćwiczeń audytoryjnych i laboratoryjnych z chemii, analizy instrumentalnej, metod spektroskopowych oraz technologii różnych materiałów. Jest współautorem podręcznik *Grafika Komputerowa* wydanego przez Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej. Kierował 14 pracami dyplomowymi, w tym 10 magisterskimi.

Do najważniejszych osiągnięć organizacyjnych dr. inż. Moszyńskiego należą: udział w organizacji oraz kierowanie Pracownią Spektroskopii Elektronowych oraz organizowanie polsko-niemieckich seminariów dla doktoratów

Pan dr inż. Dariusz Moszyński był uhonorowany kilkoma nagrodami. Do najbardziej prestiżowych należą nagroda (zespołowa) Ministra Edukacji Narodowej w 2000 roku oraz srebrny medal na V Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Innowacji IWIS 2011.

W moim przekonaniu rozprawa habilitacyjna dr. inż. Dariusza Moszyńskiego spełnia warunki określone w art. 20 ust. 5a pkt. 2 *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. R.P. nr 65, poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365)*. Ponadto w mojej ocenie dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny Habilitanta uzasadnia nadanie Mu stopnia naukowego doktora habilitowanego. Dlatego wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o **dopuszczenie dr. inż. Dariusza Moszyńskiego** do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński