

Szczecin 07.09.2015

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Marii Helminiak
„Badanie kinetyki azotowania kompozytu nanokrystalicznego żelaza
w depozycie węglowym”
wykonanej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie z dnia 30 czerwca 2015 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie, w którym od wielu lat realizowane są badania dotyczące tematyki związanej z modyfikowaniem katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku jak i wykorzystaniem już zużytego. Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie było wykorzystanie trójpromowanego katalizatora żelazowego do otrzymywania nanokrystalicznych materiałów kompozytowych zawierających węgliki i/lub azotki żelaza w matrycy węglowej o właściwościach umożliwiających ich komercyjne wykorzystanie.

Aktualność tematu i cel pracy

Nanotechnologia należy do intensywnie rozwijającego się interdyscyplinarnego kierunku badań łączącego chemię, fizykę, biologię, inżynierię molekularną i materiałową, a nanomateriały dzięki swoim zaletom znajdują coraz szersze zastosowanie w sektorze przemysłowym (zaawansowane materiały w budownictwie i motoryzacji, energetyka,

elektronika, technologie IT, optyka i elektronika, wytwarzanie urządzeń technologicznych), ochronie zdrowia człowieka (farmacja, diagnostyka i sprzęt medyczny, kosmetyki, opakowania, produkcja żywności, artykuły tekstylne i sportowe) i środowiska naturalnego (ograniczenie emisji zanieczyszczeń, uzdatnianie wody). Wynika to z przebiegu w nanoskali nowych zjawisk nie obserwowanych w badaniach obiektów mikrokryształicznych oraz z wyjątkowych właściwości użytkowych otrzymywanych nanomateriałów. Wartość sprzedaży produktów wykorzystujących nanotechnologie w 2009 roku wynosiła 200 mld euro, a w 2015 roku ma osiągnąć wysokość 2 bln euro.

Obserwuje się duże zainteresowanie między innymi nanostrukturami węglowymi, nanokryształicznymi węglkami metali, a także materiałami kompozytowymi, w których nanokryształiczny metal zamknięty jest w ochronnej matrycy węglowej. Tego typu materiały kompozytowe mogą znaleźć zastosowanie, np.: jako magnetyczne nośniki leków, kontrasty w rezonansie magnetycznym, tusze kserograficzne, nośniki danych, katalizatory czy napełniacze w polimerach.

Celem przedstawionej do recenzji pracy było otrzymanie w reakcji nawęglania i/lub azotowania nanokryształicznego żelaza nanokryształicznych materiałów kompozytowych zawierających węgliki i/lub azotki żelaza w matrycy węglowej, które mogłyby znaleźć praktyczne zastosowanie. Podjęcie przez Doktorantkę tematyki związanej z otrzymywaniem nowego typu nanomateriałów na bazie odpadowego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku uważam za w pełni uzasadnione.

Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, zastosowanych ważniejszych oznaczeń i skrótów, literatury, rysunków i tabeli oraz dorobku naukowo-badawczego liczy 106 stron (32 strony stanowi część literaturowa). Zawiera 54 rysunki oraz 1 tabelę (część literaturowa - 14 rysunków). Doktorantka odniosła się do 62 publikacji obejmujących lata 1926-2012, przy czym udział publikacji do 1980 roku stanowi ok. 17%. Świadczy to o aktualności przedstawionych doniesień, a liczba cytowanych pozycji o fakcie, że tematyka podjęta przez Doktorantkę nie jest przedmiotem wielu światowych badań i powinna być rozwijana.

Oceniana rozprawa doktorska składa się z 24 kolejno numerowanych rozdziałów (10 w części literaturowej), w niektórych przypadkach rozbudowanych o podrozdziały. Opracowanie uzupełniono aneksem składającym się z zestawu kopii publikacji oraz patentu, w których Doktorantka jest współautorem.

Dysertacja rozpoczyna się od wstępu, w którym Doktorantka zwraca uwagę na

nanotechnologię jako dziedzinę interdyscyplinarną, zainteresowanie badaczy nanokrystalicznymi metalami grup przejściowych oraz na kompozyty nanokrystaliczny metal-węgiel. W kolejnych 9 rozdziałach Doktorantka:

- ◆ opisuje proces obróbki materiałów związany z ich azotowaniem, nawęglaniem czy węgloazotowaniem oraz etapy przemian zachodzących w układzie ciało stałe-gaz,
- ◆ omawia równowagę fazową w układzie Fe-Fe₃C i Fe-C oraz krótko charakteryzuje powstające fazy,
- ◆ dyskutuje warunki równowagi termodynamicznej tworzenia cementytu w układzie Fe-CH₄-H₂ oraz azotków żelaza w układzie Fe-N₂-H₂,
- ◆ charakteryzuje katalizator żelazowy do syntezy amoniaku zwracając uwagę na rolę promotorów strukturalnych i aktywujących oraz model powierzchni aktywnej katalizatora opracowany przez zespół Promotora pracy,
- ◆ omawia kinetykę rozkładu metanu na nanokrystalicznym żelazie oraz rozkład węglowodorów na metalach, w wyniku którego tworzący się depozyt węglowy może mieć postać nanokrystalicznego grafitu, włókien węglowych czy nanorurek.

Część badawczą pracy Doktorantka rozpoczyna od przedstawienia celu pracy, który już przytoczyłam we wcześniejszej części mojej recenzji.

Następnie Doktorantka omawia wykorzystywane w badaniach metody instrumentalne, które umożliwiają charakteryzowanie właściwości fizykochemicznych uzyskanych materiałów (skład fazowy oraz chemiczny w objętości i na powierzchni, wielkość krystalitów, morfologia powierzchni) oraz śledzenie przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w procesach ich otrzymywania. Zastosowane zostały zaawansowane techniki badawcze takie jak: rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD), metoda S_{BET} (analiza powierzchni), atomowa spektroskopia emisyjna (ICP-AES), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), spektrometria rentgenowska z dyspersją energii (EDX), spektrometria fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana oraz analiza termogravimetryczna (TG-DTA).

Kolejno Doktorantka opisuje sposób prowadzenia doświadczeń oraz instalację badawczą wykorzystaną w procesach nawęglania i azotowania nanokrystalicznego żelaza. W związku z tym omawia proces otrzymywania tego wyjściowego materiału związany z wytopem katalizatora żelazowego zawierającego promotory (Al, Ca i K). W tym fragmencie pracy na Rys. 18 pokazuje wpływ temperatury redukcji katalizatora (1/T), na zmianę powierzchni właściwej (ln S) i średniej wielkości krystalitów (ln 1/D). Brakuje mi

szczegółowego omówienia zobrazowanych zależności w odniesieniu do zakresu zmian badanych właściwości. Ponadto w tekście Doktorantka odwołuje się do wartości powierzchni właściwej i średniej wielkości krystalitów materiału w temperaturze 500°C a ja danych odpowiadających temu punktowi na Rys. 18 nie widzę.

Następnie Doktorantka w ramach prac związanych z nawęglaniem nanokrystalicznego żelaza omawia:

- badania związane z powstawaniem nanokrystalicznego węgliku żelaza i jego redukcją w zależności od temperatury (580-660°C) i ciśnienia parcjalego metanu lub wodoru (mieszanina metan-wodór). Określone zostało minimalne ciśnienie parcjale metanu, przy którym w danej temperaturze rozpoczyna się proces powstawania Fe₃C oraz minimalne ciśnienie parcjale wodoru, przy którym w danej temperaturze rozpoczyna się proces redukcji Fe₃C a także pozorna energia aktywacji tworzenia się cementytu, której wartość zależała od zakresu temperaturowego nawęglania, co wskazuje na różny mechanizm reakcji.
- doświadczenia związane z tworzeniem depozytu węglowego na nanokrystalicznym węgliku żelaza w stałej temperaturze w zależności od ciśnienia parcjalego metanu w mieszaninie gazów oraz czasu procesu, a także w zależności od temperatury i czasu stosując czysty metan. Doktorantka prześledziła szybkość procesu nawęglania w zależności od stopnia nawęglania materiału.
- badania dotyczące charakterystyki depozytu węglowego. Doktorantka stwierdziła (badania XRD, EDX), że wraz ze wzrostem stopnia nawęglania nanokrystalicznego żelaza podwyższała się zawartość grafitu i żelaza w uzyskanym materiale a obniżała oczywiście cementytu i węgla w cementycie. Wykazała, że nanokrystaliczne żelazo było zakapsułkowane warstwami grafitu o różnej grubości (TEM, SEM)) oraz że stopień zdefektowania depozytu węglowego obniżał się wraz ze wzrostem stopnia nawęglanie materiału (spektroskopia Ramana).
- przedstawiła model tworzenia się depozytu węglowego na nanokrystalicznym żelazie, omówiła poszczególne etapy związane z powstawaniem kolejno ferrytu, cementytu, depozytu węglowego na cementycie, rozkładu węgliku żelaza z powstaniem w końcowym etapie procesu nanokrystalicznego żelaza zaokludowanego w depozycie węglowym. Wyprowadziła zależność szybkości tworzenia się depozytu węglowego na powierzchni cementytu od stopnia konwersji żelaza.

Kolejno Doktorantka przedstawia badania związane z azotowaniem

nanokrystalicznego żelaza czystego i w depozycie węglowym, węglika żelaza, kompozytu węgiel/węglik żelaza i kompozytu węgiel/żelazo/węglik żelaza. Procesy azotowania (350-500°C) poprzedzone były nawęglaniem (520°C) w celu uzyskania materiałów o określonym stopniu nawęglania. Na podstawie obserwowanych zależności zmian zawartości węgla i azotu w analizowanych próbkach od czasu i temperatury procesów (350-500°C) oraz analizy XRD materiałów wykazano, że w wyniku azotowania Fe_3C i kompozytu C/Fe_3C powstawał związek typu $Fe_2C_{1-x}N_x$ o strukturze odpowiadającej związkowi ζFe_2N (350-450°C). Natomiast w temperaturze 500°C tworzył się związek o strukturze fazy $\epsilon Fe_{2-3}N$.

Porównując stopień zaazotowania nanaokrystalicznego żelaza i nanokrystalicznego żelaza w depozycie węglowym o różnym stopniu nawęglania zauważono, że materiał z węglem azotuje się szybciej i że zawartość w nim azotu jest wyższa niż w fazie zbliżonej do $\epsilon Fe_{2-3}N$. Wyjaśniono to zjawisko i wykazano, że azot jest wiązany przez depozyt węglowy.

Podany powyżej wniosek potwierdzono azotując amoniakiem nanokrystaliczny kompozyt węgiel/żelazo/węglik żelaza (400-500°C), kolejno wygrzewając materiał w atmosferze azotu (500°C) i ponownie azotując (400°C). Przeprowadzono analizę XRD końcowych materiałów. Wymieniono zidentyfikowane fazy, ale nie w każdym przypadku zaznaczono je na załączonych przykładowych dyfraktogramach (Rys. 51). Uważam, że pokazanie surowych dyfraktogramów mija się z celem. Wystarczy wtedy zestawienie zidentyfikowanych związków w tabeli lub wymienienie ich w tekście. Nie każdy z czytelników ma bowiem dostęp do oprogramowania umożliwiającego określenie położenia refleksów pochodzących od danej fazy.

Następny etap badań Doktorantka poświęca azotonawęglaniu nanokrystalicznego żelaza. Na Rys. 52 pokazuje jednak tylko jeden z przeprowadzonych eksperymentów. Według mnie jest to dla czytelnika za mało aby w podsumowaniu tego rozdziału sformułować wnioski podane na str. 86 opracowania. Powinny być one potwierdzone omówieniem wykonanych istotnych doświadczeń i analizą uzyskanych materiałów. W podsumowaniu Doktorantka wykazuje bowiem, który z procesów: azotowanie czy nawęglanie zachodzi w zależności od temperatury reakcji i jakie fazy tworzą się w danych warunkach.

W kolejnym rozdziale Doktorantka omawia wykorzystanie uzyskanych nanokrystalicznych kompozytów jako napelnaczy. Nanokrystaliczny Fe_3C w matrycy węglowej oraz nanokrystaliczny ϵFe_3N w matrycy węglowej zastosowano w ilości 0,6% mas. w syntezie poliuretanowych nanokompozytów gradientowych o jednostronnie zwiększonej odporności na zużycie ścierne. Nie wiem tylko czy dotyczy to fazy ϵFe_3N gdyż wcześniej

była mowa o ζ Fe₂N i o ε Fe₂₋₃N. Badania wstępne wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałowej ZUT i przedstawiono w publikacji, której kopię dołączono do pracy (Aneks, szkoda tylko, że tak zły jakości). Stwierdzono, że uzyskane elastomery poliuretanowe zawierające badane napełniacze wykazywały wyższą odporność na ścieranie w porównaniu do tych bez ich dodatku. Z kolei testy dotyczące możliwości wykorzystania Fe₃C w matrycy węglowej jako napełniacza w klejach na bazie poliakrylanów zostały przeprowadzone w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT. Określono wpływ zawartości napełniacza (1,3-10% mas.) na takie właściwości klejów jak: przylepność (kleistość), adhezję i naprężenia ścinające. Optymalne wartości uzyskano przy zawartości 1,3% mas. i 2% mas. napełniacza (publikacja – Aneks).

Recenzowaną pracę Doktorantka kończy podsumowaniem, wnioskami i streszczeniem, przy czym wnioski są w dużym stopniu powtórzeniem sensu tekstu z podsumowania. Według mnie Rys. 54, na którym Doktorantka bardzo dobrze pokazuje przeprowadzone procesy i fazy zawarte w uzyskanych materiałach mógł być zawarty we wnioskach.

Uwagi szczegółowe

Analizując recenzowaną pracę doktorską zauważyłam pewne braki, błędy, pomyłki i nieścisłości, które z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wymienić, przy czym niektóre uwagi zostały już podane wcześniej:

- ◆ w spisie ważniejszych oznaczeń i skrótów jest: stopień nawęglenie jako g_c/g_{Fe} oraz n_c/n_{Fe} (używany jest tylko ten drugi, przy czym nigdzie nie znalazłam jego definicji)
- ◆ uważam, że praca doktorska powinna zawierać streszczenie nie tylko w języku polskim ale także w angielskim,
- ◆ str. 18 - „prężność parcjalna metanu jest poniżej 60%” – chyba powinno być udział metanu w mieszaninie gazów,
- ◆ str. 19 - brak odnośnika literaturowego do pozycji 53 w akapicie drugim,
- ◆ Doktorantka zapomina niekiedy o podaniu jednostek przy wartościach liczbowych danego parametru,
- ◆ uważam, że niektóre fragmenty opisu przy charakterystyce zastosowanych metod badawczych można było pominąć, gdyż są to techniki znane, szczególnie w odniesieniu do sposobu przygotowania materiału do analizy (np.: ICP-AES, str. 38),
- ◆ niestety spis literatury jest zrobiony niestarannie, nie zachowano jednolitości w kolejności

podawania tytułów czasopism (pełne nazwy, skróty), daty publikacji, tomu i stron, przy niektórych pozycjach brakuje roku opublikowania (np.: poz. 11, 25)..

Powyższe uwagi szczegółowe nie obniżają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy, gdyż wynikają niekiedy z braku dostatecznej jej korekty. Mogą być natomiast pomocne w interpretacji wyników z kolejnych badań i w redagowaniu publikacji.

Za istotne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- ◆ wykorzystanie zużytego trójpromowanego katalizatora żelazowego do otrzymywania nowych nanokrystalicznych materiałów kompozytowych,
- ◆ określenie mechanizmu tworzenia się depozytu węglowego na nanokrystalicznym węglu żelaza i żelazie,
- ◆ wstępne wykazanie możliwości aplikacji wybranych nanokrystalicznych kompozytów jako wypełniaczy poprawiających właściwości poliuretanowych nanokompozytów gradientowych o jednostronnie zwiększonej odporności na zużycie ściernie czy klejów na bazie poliakrylanów.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak jest pracą dojrzałą, wnosi istotne wartości poznawcze poszerzające wiedzę z zakresu badań dotyczących nawęglania i azotowania nanokrystalicznych metali, otrzymywania kompozytowych nanomateriałów na bazie nanokrystalicznego żelaza zawierających węglu i/lub azotki żelaza w matrycy węglowej. Ma charakter technologiczny i aplikacyjny. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, zastosowała nowoczesne metody instrumentalne, osiągnęła założone cele badań, z których wyniki jako współautorka opublikowała w trzech czasopismach w języku angielskim i w dwóch w języku polskim. Jest też współtwórcą zgłoszenia patentowego. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska **Pani mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak „Badanie kinetyki azotowania kompozytu nanokrystalicznego żelaza w depozycie węglowym”** spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady

Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). **Wnoszę zatem do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Marii Helminiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Gruca', is centered on the page.