UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

Lublin 21.08.2015

W.P
Prof. dr hab. inż. Jacek Soroka
Dziekan Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie
Al. Piastów 42
71-065 Szczecin

Szanowny Panie Dziekanie

W odpowiedzi na pismo Pana Dziekana przesyłam recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak oraz podpisane egzemplarze umowy i rachunek.

Z wyrazami szacunku

Kierownik Zakładu
Z. Hubicki
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, www.umcs.lublin.pl
sekretariat: tel. + 48 81 537 57 65

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

RECENZJA
PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. AGNIESZKI MARII HEŁMINIAK PT. „BADANIA KINETYKI AZOTOWANIA KOMPOZYTU NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA W DEPOZYCIE WĘGLOWYM"

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Nowych Materiałów i Katalizy Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Waleriana Arabczyka specjalisty z fizykochemii i technologii nanomateriałów oraz katalizy. W zespole naukowym profesora Waleriana Arabczyka od szeregu lat prowadzone są szeroko zakrojone badania m.in. nad preparatyką różnego typu nanomateriałów oraz nad ich przydatnością.

Praca doktorska pani mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak zawiera 106 stron maszynopisu (plus załączone odbitki pięciu artykułów i jednego patentu), 1 tabelę, 54 rysunków oraz 62 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których 17 opublikowane jest wciągu ostatnich kilkunastu lat. Cytowania literaturowe i jej dobór świadczą o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania nanomateriałów ze szczególnym uwzględnieniem kompozytów nanokrystalicznego żelaza.

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, www.umcs.lublin.pl
sekretariat: tel. + 48 81 537 57 65

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

Literatura cytowana w pracy przekonuje o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest ona bowiem współautorką sześciu wartościowych artykułów (w tym czterech opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej takich jak Reviews on Advanced Materials Science -1, IF=0.915, International Journal of Adhesion & Adhesives -1, IF= 2.216, Materials Science Poland -1, IF= 0.327 i Journal of Physical Chemistry C-1, IF=4.772), jednego patentu, dwóch komunikatów oraz siedemnastu posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Czasopisma te dobrze charakteryzują problematykę prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków, jej czytelność jest dobra, a redakcja całości jest poprawna. Praca napisana jest starannie (za wyjątkiem w różny sposób cytowanych odnośników literaturowych) i jest poprawna pod względem językowym i gramatycznym, a proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym i opisem badań własnych zostały właściwie wyważone. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie, z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana.

Celem niniejszej pracy było opracowanie w skali laboratoryjnej preparatyki nanokrystalicznego węglika żelaza i nanokrystalicznych kompozytów: węglik żelaza/węgiel, żelazo/węgiel, azotek żelaza/węgiel oraz opisanie mechanizmu tworzenia depozytu węglowego w katalizatorze żelazowym (zawierającym nanokrystaliczne żelazo dotowane tlenkami glinu, wapnia i potasu) do syntezy amoniaku.

Recenzowana praca ma charakter zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych o szerokim zakresie i uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą

znaleźć zastosowanie w nowoczesnych technologiach otrzymywania kompozytów nanokrystalicznego żelaza. Rozprawę doktorską można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną.

Doktorantka w części literaturowej streściła się zasadniczo do zagadnień, które wykorzystała w części eksperymentalnej do interpretacji uzyskanych wyników. Część literaturowa rozprawy doktorskiej stanowi wartościowe ujęcie dotyczące m.in. nanotechnologii, obróbki cieplno-chemicznej stali, reakcji chemicznych w układach gaz-ciało stałe (reakcje topochemiczne), układowi równowagi fazowej żelazo-cementyt i żelazo-węgiel, strukturze, właściwościom i metodom syntezy węglika żelaza, warunkom równowagi termodynamicznej tworzenia azotków żelaza w układach $Fe-N_2-H_2$, katalizatorowi żelazowemu syntezy amoniaku, kinetyce rozkładu metanu na nanokrystalicznym żelazie oraz rozkładowi węglowodorów na metalach. Nanotechnologia to interdyscyplinarna gałąź nauki, która obecnie obok biotechnologii i genetyki wykazuje największy postęp. Wynika on m.in. z dużego potencjału możliwości praktycznego stosowania jej osiągnięć pozwalających na konstruowaniu nowych urządzeń i materiałów w skali nanometrowej. Nanocząstki metali wykazują specyficzne właściwości takie jak: modulowany kształt, rozmiar i właściwości powierzchniowe. Umożliwia to zaplanowanie i ukierunkowanie syntezy w celu uzyskania pożądanej charakterystyki fizykochemicznej otrzymywanego nanomateriału. Znane sa dwie wiodące kategorie metod otrzymywania nanomateriałów takich jak bottom-up (metody osadzania z fazy gazowej, metody osadzania wspomagane plazmą, metody epitaksji z wiązki chemicznej, metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych,

metody koloidalne, metody zol-żel i metody elektrolityczne) oraz top-down (mielenie, litografia). Metody bottom-up opierają się na badaniu materii od podstaw czyli „atom po atomie". Poprzez wybór odpowiedniej materii wyjściowej (atomy, cząsteczki lub cząstki koloidalne) można wpływać na właściwości produktu finalnego. Natomiast otrzymywanie nanomateriałów za pomocą metod top-down polega na zastosowaniu mechanizmu przeciwnego. Ich główną cechą jest rozdrabnianie materiału w taki sposób aby jego rozmiar zawarty był w przedziale od 1 do 100nm. Realizacja tych metod wiąże się z równoczesną zmianą wymiarowości wyjściowych struktur, co nie następuje w przypadku procesów bottom-up. Doktorantka zwróciła uwagę na pozostawienie nanokrystalitów metali wewnątrz ochronnej matrycy węglowej. Uzyskane w ten sposób kompozyty metal-węgiel znajdują szerokie zastosowanie. Węgiel otaczający nanokrystality metali zabezpiecza je przed utleniającym działaniem powietrza oraz izoluje od siebie, pozwala to na uniknięcie wzajemnych oddziaływań domen magnetycznych. Umożliwia to zastosowanie takich materiałów przy produkcji magnetycznych nośników danych. Nanomateriały metal-węgiel można również stosować w kserografii jako tusze magnetyczne, jako magnetyczne nośniki danych, ciecze magnetyczne, nowej generacji katalizatory oraz wypełniacze polimerów. Kolejne rozdziały poświęcone są omówieniu procesów nawęglania, azotowania i węgloazotowania stali. Procesy te są typowymi reakcjami gaz-ciało stałe składającymi się przeważnie z kilku etapów cząstkowych. Następnie przedstawiła najnowszą wersję wykresu kwazirównowagowego układu żelazo-cementyt opracowanego przez J. Chippmana. W stopach żelazo-cementyt w stanie równowagi występują składniki takie jak: ferryt, austenit oraz cementyt (pierwotny, wtórny i

trzeciorzędowy). Omówiła strukturę, właściwości oraz warunki równowagi termodynamicznej tworzenia się cementytu i grafitu w układzie $Fe-CH_4-H_2$. Ponadto przedstawiła warunki termodynamiczne tworzenia się azotków żelaza w układzie $Fe-N_2(NH_3)-H_2$. Interesujące są informacje na temat katalizatorów syntezy amoniaku takich jak: żelazowy, żelazowo-kobaltowy, żelazowo-zeolitowy, kobaltowy, molibdenowy, rutenowy, renowy oraz z interkalatami grafitu. Z w/w katalizatorów syntezy amoniaku największe zastosowanie przemysłowe znalazł katalizator żelazowy z dodatkami tlenków potasu, glinu i wapnia. Obecność w/w tlenków sprzyja tworzeniu drobnokrystalicznej struktury podczas redukcji prekursora katalizatora. Według danych literaturowych tlenek glinu stabilizuje porowatą strukturę katalizatora w warunkach syntezy amoniaku (zapobiega wzrostowi nanokrystalitów żelaza). Dodatek tlenku potasu do katalizatora zwiększa jego aktywność w procesie syntezy amoniaku. Zapotrzebowanie na amoniak, jednego z największych produktów chemicznych ciągle rośnie. W konsekwencji rosną też oczekiwania wobec działania katalizatorów do syntezy amoniaku. Opracowano bardzo aktywny katalizator żelazowy (S. Gebert, Y. Cai, B. Kniep, Ammonia synthesis catalyst. Ammonia catalysts show continuous improvement, Nitrogen + Syngas 315(2012) 46-49) na bazie wustytu – AmoMax$^{(R)}$-10 charakteryzującego się wyższą aktywnością, większą stabilnością termiczną oraz niższą temperaturą „rozpalania" w porównaniu z właściwościami konwencjonalnego katalizatora magnetytowego. Ostatnio firma Holder Topsøe opracowała nowy katalizator KM 111 syntezy amoniaku (S.M. King, J. Jonsson, Ammonia synthesis catalyst. A new benchmark for ammonia production, Nitrogen + Syngas 328 (2014) 34-36). Katalizator ten wytwarzany jest nową metodą z magnetytu, odznacza się

aktywnością znacznie przewyższającą swojego poprzednika, najlepszego dotychczas na rynku katalizatora KM 1 (produkcji firmy Haldor Topsøe) odznaczającego się odpornością na zatrucia chlorem, siarką oraz związkami tlenowymi. Aktywność katalizatora KM 111, zoptymalizowano pod względem działania przy wyższych stężeniach NH_3, panujących w niższych złożach reaktora amoniaku. Szczególnie efektywne jest zastosowanie nowego katalizatora (w niższych złożach) razem z katalizatorem KM 1 (w górnym złożu reaktora)- które przyczyni się do zwiększenia rentowności produkcji amoniaku dzięki wysokiej wydajności i zmniejszonemu zużyciu energii. Rozdział ten kończą informacje na temat zaproponowanego przez prof., prof., prof. W. Arabczyka, K. Kałuckiego i U. Narkiewicz modelu powierzchni aktywnej katalizatora żelazowego. Przy konstrukcji tego modelu oparto się na wynikach badań spektroskopowych powierzchni żelaza pokrytej potasem, tlenem i siarką. Doktorantka szczegółowo omówiła założenia tego modelu. Część literaturową rozprawy kończą dwa wartościowe rozdziały poświęcone kinetyce rozkładu metanu na nanokrystalicznym żelazie oraz rozkładu węglowodorów na metalach. W wyniku rozkładu węglowodorów na metalach tworzą się węgliki metali oraz depozyt węglowy (nanokrystaliczny grafit, włókna węglowe oraz nanorurki).

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy, a zwłaszcza rozdziały 6, 7, 8, 9 i 10 stanowią dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część pracy ma dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.

Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest dokładnie opisana pod względem merytorycznym i nie budzi najmniejszych

zastrzeżeń. Doktorantka włożyła w wykonanie rozprawy wiele trudu. Zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny, co nie było proste i wymagało wiele cierpliwości, dokładności i wiedzy. Wykazała się znajomością takich technik instrumentalnych jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), oznaczanie powierzchni właściwej, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDX), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniami rentgenowskimi (XPS), atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) oraz analiza termograwimetryczna. Opisała szczegółowo zarówno aparaturę stosowaną do wytopu nanokrystalicznego żelaza jak i do procesów nawęglania i azotowania. Główną część aparatury stosowanej do nawęglania i azotowania nanokrystalicznego żelaza stanowił przepływowy reaktor z termograwimetrycznym pomiarem masy. W badaniach stosowała nanokrystaliczne żelazo dotowane tlenkami glinu, wapnia i potasu oraz przemysłowy katalizator żelazowy KMIR. Surowcem do otrzymywania nanokrystalicznego żelaza była mieszanina rudy magnetytowej, tlenków glinu i wapnia oraz azotanu potasu. Mieszaninę tą wytapiała w laboratoryjnej instalacji. Otrzymany stop po rozdrobnieniu redukowała wodorem. Po procesie redukcji otrzymała spiek nanokrystalitów o właściwościach piroforycznych. Tlenki glinu, wapnia i potasu tworzą mostki pomiędzy nanokryształami żelaza oraz zwilżają ich powierzchnię. Stosowała do badań nanokrystaliczne żelazo które zawierało domieszki takie jak: Al_2O_3-3.3%, CaO- 2.8% oraz K_2O- 0.65% wag. Wielkość nanokrystalitów jest zależna zarówno od składu chemicznego stopu jak i od

temperatury jego redukcji. Wykazała, że otrzymane w rozprawie nanokrystaliczne żelazo posiadało powierzchnię właściwą $12m^2/g$ oraz wielkość nanokrystalitów 20nm. Doktorantka zbadała wpływ temperatury (555-660°C) i stężenia metanu w mieszaninie metanowo-wodorowej na proces nawęglania nanokrystalicznego żelaza. Wykazała, że przy stężeniu metanu większym od $P_{CH4} = 0.1$ rozpoczął się proces tworzenia węglika żelaza. Stwierdziła, że proces jego redukcji rozpoczyna się przy stężeniu metanu mniejszym niż $P_{CH4} = 0.1$. Badała również proces nawęglania zmieniając skokowo (co 10°C) temperaturę (od T= 555°C) przy stałym stężeniu metanu równym $P_{CH4} = 0.6$. Uzyskała prowadząc pomiary przy stałej temperaturze i zmiennym stężeniu metanu wartości odpowiadające minimalnej prężności parcjalnej metanu przy której rozpoczyna się tworzenie węglika żelaza w danej temperaturze. Wykazała na podstawie pomiarów przeprowadzonych w różnych temperaturach, że w początkowym etapie przyrost masy zależy liniowo od czasu trwania procesu nawęglania. Zbadała również kinetykę tworzenia depozytu węglowego na nanokrystalicznym węgliku żelaza. W celu zbadania procesu tworzenia depozytu węglowego przeprowadziła nawęglanie nanokrystalicznego żelaza w temperaturze 620°C mieszaniną metanowo-wodorową o różnej prężności parcjalnej metanu. Skład w/w mieszaniny dobrała na podstawie układu fazowego Fe – CH_4 – H_2 tak aby depozyt węglowy utworzył się na węgliku żelaza. Po procesie nawęglania przeprowadziła analizę składu fazowego próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej z której wynika, że w początkowym etapie tworzy się nanokrystaliczny węglik żelaza, a następnie monokrystaliczny grafit. Wykazała, że w początkowym etapie procesu nawęglania jego szybkość rośnie osiągając maksimum przy stosunku $n_c/n_{Fe} = 0.33$ (tworzy się Fe_3C), a dalej

maleje osiągając minimum w obszarze n_c/n_{Fe} = 1.5. Następnie ze wzrostem stopnia nawęglania szybkość rośnie osiągając maksimum przy stosunku n_c/n_{Fe} = 3. Przedstawiła zależność stopnia nawęglania od czasu oraz szybkość nawęglania od jego stopnia w przypadku procesu nawęglania nanokrystalicznego żelaza mieszaniną metanowo-wodorową o różnych prężnościach metanu (temp. 620°C) do n_c/n_{Fe} = 27. Wykazała, że ze wzrostem stopnia nawęglania rośnie zawartość grafitu, żelaza oraz stopień konwersji α. Stwierdziła za pomocą TEM, w przypadku próbki o stopniu nawęglenia n_c/n_{Fe} = 1.2, obecność nanokrystalitów żelaza zakapsułkowanych warstwami grafitu o różnych grubościach od 10 do 20 nm oraz agregatów składających się z kilku węglowych kapsułek zawierających nanokrystality żelaza. Doktorantka zaproponowała mechanizm tworzenia depozytu węglowego na ziarnie katalizatora żelazowego w oparciu o który przedstawiła zależność szybkości reakcji na powierzchni węglika żelaza oraz wyznaczyła szybkość tworzenia się depozytu węglowego na powierzchni węglika żelaza $r_o = 6 \times 10^{-4}$ $[(n_c/n_{Fe})/S]$. Badała również azotowanie amoniakiem nanokrystalicznego węglika żelaza oraz nanokrystalicznych kompozytów takich jak: węgiel/węglik żelaza, węgiel/ferryt oraz węgiel/węglik żelaza/ferryt. Oznaczyła skład fazowy otrzymanych produktów metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymała w wyniku azotowania węglika żelaza i kompozytu węglik żelaza/węgiel w temperaturach 350-500°C następujące związki o typie struktury ζ- Fe_2N($Fe_2C_{0.57}N_{0.43}$, $Fe_2C_{0.44}N_{56}$, $Fe_2C_{0.55}N_{0.45}$, $Fe_2C_{0.49}N_{0.51}$) oraz ε $Fe_{2-3}N$. Wykazała, że nanokrystaliczny kompozyt C/Fe w procesie azotowania wiąże więcej azotu niż monokrystaliczne żelazo, co wskazuje iż część azotu wiązana jest również w depozycie węglowym (grafit, nanorurki, nanowłókna węglowe). Azotując

nanokrystaliczny kompozyt węgiel/węglik żelaza/ ferryt otrzymała mieszaninę azotowęglików żelaza oraz azotków żelaza w depozycie węglowym. Część eksperymentalną rozprawy kończą badania nad wykorzystaniem otrzymanych przez Doktorantkę kompozytów jako napełniaczy multiblokowych elastomerów uretanowych oraz kleji na bazie poliakrylanów. Zastosowała nanokrystaliczny węglik żelaza w matrycy węglowej (n_c/n_{Fe}= 9) oraz nanokrystaliczny azotek żelaza w matrycy węglowej wzbogaconej w azot (n_c/n_{Fe}= 5, $n_{Fe} : n_c : n_N$ = 3 : 15 : 4) jako napełniaczy elastomerów uretanowych. Wykazała, że zastosowanie dodatku nanokrystalicznego węglika żelaza w ilości 0.8% wag. zwiększyło odporność elastomeru uretanowego na zużycie ścierne o około 20% w porównaniu z analogicznym materiałem bez napełniacza (patent którego współautorem jest Doktorantka). Ponadto zbadała przydatność dodatku nanokrystalicznego węglika żelaza w matrycy węglowej (stopień nawęglania n_c/n_{Fe}= 1) w ilości od 1.3 do 10% wag. do klejów poliakrylanowych. Otrzymała optymalne wartości adhezji, przyczepności, kohezji przy zawartości w/w dodatku wynoszącej 1.3 i 2% wag.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na usterki szczególnie natury nomenklaturowej lub dyskusyjne sformułowania, niektóre z nich przykładowo przytaczam.

I tak:

Str. 8 i inne kąt Bragga – powinno być kąt Braggów

Str. 8 i inne kwas solny – powinno być kwas chlorowodorowy

Str. 15 – komórka podstawowa – powinno być komórka elementarna

Str. 23 – wartościowość promotora – powinno być stopień utlenienia promotora

Str. 23 – metale alkaliczne – powinno być litowce

Str. 35 i inne równanie Bragga – powinno być równanie Braggów

Str. 47 – zawartość tlenków glinu, wapnia i potasu oznaczano za pomocą emisyjnego spektrometru atomowego ze wzbudzeniem plazmowym AES-ICP – powinno być zawartość glinu, wapnia i potasu oznaczano za pomocą emisyjnego spektrometru atomowego ze wzbudzeniem plazmowym AES – ICP

Usterki te w niczym nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej rozprawy. W pracy nie doszukałem się błędów merytorycznych. Rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej i zasługuje na wysoką ocenę. Pracę doktorską należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją (opartą na wynikach stosunkowo dużej liczby różnorodnych technik instrumentalnych) oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do rozwoju fizykochemii i technologii otrzymywania nanokrystalicznych węglików żelaza, nanokrystalicznych azotowęglików żelaza oraz różnego typu kompozytów żelazowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pani mgr inż. Agnieszka Maria Hełminiak w pełni opanowała szereg metod fizykochemicznych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki o znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym.

Uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak jest rozprawą wartościową, nowatorską i stanowi cenny wkład zarówno do fizykochemii nanomateriałów jak i procesów azotowania stali.

Reasumując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi merytoryczne stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz.U. nr 65, z dnia 14

marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, a także w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. 125 poz. 128) wraz z późniejszymi zmianami.

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Marii Hełminiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej opartej na 4 artykułach naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF= 8.23 oraz jednym patencie wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 21.08.2015

Kierownik Zakładu

Z. Hubicki

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki