



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

WYDZIAŁ CHEMII
Zakład Technologii Chemicznej
prof. dr hab. Janusz Ryczkowski
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 3
20-031 Lublin

Lublin, dn. 30.05.2016

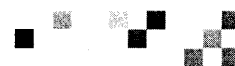
RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Izabeli MOSZYŃSKIEJ**
wykonanej pod kierunkiem **dr hab. inż. Rafała Wróbla** (ZUT w Szczecinie)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Badania procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferach o zmiennym potencjale azotującym**" liczy 138 stron, zawiera 60 rysunków, 8 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 160 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego na końcu rozprawy, str. 123-128).

Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku jest obiektem intensywnie badanym 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. Pomimo upływu ponad 100 lat od wprowadzenia do praktyki przemysłowej katalizatora żelazowego, a od ponad 40 lat wykorzystaniu nowoczesnych metod analitycznych do jego charakterystyki, wiele zagadnień badawczych pozostaje nadal otwartych, które w kolejnych etapach prowadzonych badań są rozwiązywane przez zespoły naukowe. Recenzowana praca wpisuje się we wspomniany nurt badawczy, którego celem nadrzędnym jest między innymi dalsza optymalizacja stosowanego katalizatora w syntezie chemicznej, a także pozyskiwanie nowego rodzaju materiałów do zastosowań przemysłowych.

Recenzowana praca ma typowy układ. Po krótkim wprowadzeniu (wstęp) autorka w syntetyczny sposób omówiła zagadnienia związane z: metodami otrzymywania azotków żelaza, fazami krystalicznymi w układzie Fe-N, azotowaniem żelaza, kinetyką azotowania żelaza w atmosferze amoniakalno-wodorowej oraz modelami reakcji pomiędzy ciałem stałym a płynami. Formą podsumowania tej części pracy jest krótki opis żelazowego katalizatora syntezy amoniaku. Część eksperymentalną rozprawy poprzedza przedstawienie celu pracy, po którym przedstawiono metody badawcze, charakterystykę badanego materiału, opis przeprowadzonych badań wraz z dyskusją, podsumowanie i wnioski końcowe. Integralną częścią rozprawy jest materiał umieszczony na jej końcu (po wykazie cytowanej literatury); wykaz prac naukowych (artykuły i komunikaty) doktorantki oraz aneks w postaci dodatków I i II (str. 130-138).



Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, pomyłek oraz błędów, które czasami utrudniają ocenę przedstawionych treści i toku rozumowania autora (poniżej podano wybrane przykłady).

- str. 7 i 8 Jeżeli nie ma kontynuacji to nie powinny być wyróżniane pojedyncze podrozdziały (np. 2.1, 14.1.1), ponadto brak formatowania (np. 9.6.2, 13).
- str. 9 Jest „Azotki metali przejściowych charakteryzują się wieloma właściwościami ...”; jest to cecha charakterystyczna dla każdego związku.
- str. 13 Jest „... cyjanamid wapnia – $CaC(CN)$...”; powinno być $CaCN_2$.
- str. 16 Jest „...wykazują natomiast cechy związków chemicznych o stałej, wąsko zdefiniowanej stechiometrii”; jak należy rozumieć zwrot: wąsko zdefiniowana stechiometria?
- str. 16 Cytat literaturowy powinien być umieszczony po tytule tabeli.
- str. 18 Podpisy pod rysunkami 1 i 2 powinny być opatrzone cytatem literaturowym.
- str. 19 Podpisy pod rysunkami 3 i 4 powinny być opatrzone cytatem literaturowym.
- str. 20 Podpisy pod rysunkami 5 i 6 powinny być opatrzone cytatem literaturowym.
- str. 21 Podpisy pod rysunkami 7 i 8 powinny być opatrzone cytatem literaturowym.
- str. 22 Po tytule tabeli 2 powinien być zamieszczony cytat literaturowy.
- str. 24 W opisie osi X na rysunku 9 brakuje oznaczenia stopni.
- str. 28 Z opisu rysunku 11 wynika, że podana jest zależność od temperatury (T), a nie jak podano nieco wcześniej od $1/T$ (str. 27).
- str. 28 Jest „... że faza $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ jest trwała”; chodzi raczej o $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ (rysunek 11).
- str. 32, 33, 41 Brak konsekwencji, kolejne równania nie są numerowane.
- str. 45 Jest „Celem niniejszej pracy jest badanie ...”; powinno być: celem niniejszej pracy było zbadanie ...; „...określane będą czynniki ...” powinno być: określono czynniki; jest NH_3 , powinno być: NH_3 ; „...rejestrowane będą zmiany ...” powinno być: rejestrowano zmiany.
- str. 50 Jest „... oparto na pomiarze adsorpcji gazów obojętnych (azotu w niskiej temperaturze ...)”; adsorpcja jakich, innych gazów obojętnych (poza azotem) jest wykorzystywana do pomiaru powierzchni właściwej badanego materiału?
- str. 59 Jest „... w komercie ...”, powinno być: w komorze.
- str. 62 Rysunek 17 – brakuje opisu osi Y.
- str. 65 Na podstawie przedstawionego opisu nie można stwierdzić, że został zdefiniowany stopień naazotowania.
- str. 66 Jest „... stopień zaazotowania na poziomie 0,0625 ...”; powinno być: stopień zaazotowania równy 0,0625.
- str. 67 Jest „Wyniki badań przedstawione na Rys. 20 do Rys. 22 ...”; powinno być: wyniki badań przedstawione na Rys. 20 – 22.
- str. 68-69 Niejasne jest zdanie „Niezbędne jest zatem uzależnienie przebiegu opisywanych zjawisk, nie od zawartości amoniaku w mieszaninie wprowadzanej do reaktora, lecz od rzeczywistego stężenia tego gazu w bezpośrednim otoczeniu badanego materiału nanokrystalicznego”. Wydaje się, że stężenie NH_3 w bezpośrednim otoczeniu badanego materiału wynika z zawartości amoniaku wprowadzonej do reaktora. Prośba o wyjaśnienie tej kwestii.
- str. 73 Jest $Fe_{3-2}N$; prośba o wyjaśnienie.
- str. 75 Jest „Podczas procesu wieloetapowej redukcji azotków żelaza ...”. Na czym polega wieloetapowa redukcja azotków żelaza?





- str. 76 Jest „*Wskazuje to na istnienie korelacji pomiędzy składem fazy stałej a składem fazy gazowej*”. Prośba o wyjaśnienie. W kontekście przedstawionego opisu powinna być raczej korelacja odwrotna (szyk zdania).
- str. 81 Powtórzenia znaku „=”.
- str. 84 Jest „... *obserwowana jest faza α -Fe*”. Czy w okresie początkowym nie pojawia się również faza γ -Fe?
- str. 90 Jest „*Badania termogravimetryczne pozwalają określić rzeczywisty poziom zaazotowania*”. Czy są to jedyne badania, na podstawie których można określić rzeczywisty poziom zaazotowania?
- str. 94 Rysunek 42 – brakuje opisu osi Y.
- str. 96 Jest „... *dla identycznego chemicznie układu o dużych rozmiarach cząstek*”. Podane stwierdzenie nie jest jasne dla recenzenta, prośba o wyjaśnienie (m.in. „duże” rozmiary cząstek).
- str. 97 Jest „*Wyróżniono cztery charakterystyczne wartości tego potencjału dla procesów odbywających się przy zwiększaniu stężenia amoniaku w mieszaninie azotującej ...*”. W jakich warunkach? Czy dla określonej temperatury?
- str. 98 Jest „... $\ln(r_N) = f(t)$ ”; powinno być $\ln(r_N) = f(T)$; w opisie osi X na rysunku 44 brak oznaczenia stopni.
- str. 99 W opisie osi X na rysunku 45 brak oznaczenia stopni.
- str. 102 Prośba o komentarz do podpisu rysunku 46 (wykres powierzchniowy?); ponadto w opisie rysunku zabrakło linii dyfrakcyjnych z zakresu $2\theta = 65-85^\circ$.
- str. 105 Prośba o komentarz do podpisu rysunku 49 (wykres powierzchniowy?); ponadto w opisie rysunku zabrakło linii dyfrakcyjnych z zakresu $2\theta = 65,5-84,5^\circ$.
- str. 109 Prośba o komentarz do podpisu rysunku 52 (wykres powierzchniowy?).
- str. 114 Rysunek 56, jaki jest powód określenia stopnia przemiany α -Fe w zakresie 0-100 (dla porównania rysunek 58, str. 118)?
- str. 115 Jest „... *w niniejszej pracy wykazano, że rozkład ten zbliżony jest do rozkładu logarytmiczno-normalnego [108]: ...*”. Niezbyt precyzyjne sformułowanie. Prawdopodobnie został zastosowany pewien skrót myślowy.
- str. 116 Jest „*Przyjęto, że dla najniższych potencjałów azotujących przemianie ulegają krystality największe. Ze wzrostem potencjału azotującego przemianie $\alpha \rightarrow \gamma$ podlegają coraz mniejsze krystality*”. Prośba o komentarz, z uwzględnieniem danych przedstawionych na rys. 56 (str. 114).
- str. 118 Uwaga podobna do zaznaczonej wcześniej (str. 96): krystality o dużych wielkościach (duże krystality? O jakim rozmiarze?)
- str. 122 Punkt 5 trudno jest nazwać wnioskiem.
- str. 123 W spisie treści zamieszczonym na str. 8 brak jest punktu „Literatura” (wykaz cytowanej literatury).

Stwierdzam, że zawarte w recenzji uwagi krytyczne mają charakter polemiczny **i nie podważają mojej pozytywnej oceny o rozprawie Pani mgr inż. Izabeli Moszyńskiej.**

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Interpretacja wyników badań nie budzi większych zastrzeżeń.

Autorka rozprawy korzystała głównie z pozycji literaturowych opublikowanych w ciągu ostatnich 25 lat (ponad 76% cytowanych pozycji).



Na podkreślenie zasługuje fakt, że wśród cytowanej literatury znalazły się 2 prace z udziałem autorki niniejszej rozprawy:

- [139] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński, I. Pelech, E. Ekiert, M. Podsiadły, R. Pelka, R. Jędrzejewski, **I. Moszyńska**, D. Sibera, Utilization of spent iron catalyst for ammonia synthesis, *Pol. J. Chem. Technol.*, **9** (2007) 108-113
DOI: 10.2478/v10026-007-0067-y.
- [158] R. Pelka, **I. Moszyńska**, W. Arabczyk, Catalytic ammonia decomposition over Fe/Fe₄N, *Catal. Lett.*, **128** (2009) 72-76 DOI: 10.1007/s10562-008-9758-0.

Pani mgr inż. I. Moszyńska jest współautorką czterech kolejnych, opublikowanych prac, które są ściśle związane z recenzowaną rozprawą doktorską:

1. I. Moszyńska, D. Moszyński, W. Arabczyk, Zjawisko histerezy procesów azotowania i redukcji w układzie nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 526-529 ISSN: 00332496.
2. D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk, Iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system, *Mater. Lett.*, **78** (2012) 32-34 DOI: 10.1016/j.matlet.2012.03.047.
3. D. Moszyński, **I. Moszyńska**, W. Arabczyk, The transformation of α -Fe into γ' -Fe₄N in nanocrystalline Fe-N system: Influence of Gibbs-Thomson effect, *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 253108 DOI: 10.1063/1.4851155.
4. D. Moszyński, **I. Moszyńska**, Przemiany fazowe podczas procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza, *Przem. Chem.*, **92** (2013) 1332-1335 ISSN: 00332496.

Uzupełnieniem osiągnięć publikacyjnych Doktorantki jest współautorstwo 8 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych (str. 129 rozprawy).

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Moszyńskiej należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Moszyńskiej zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (*Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz.128 z późniejszymi zmianami*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w pełni **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o **dopuszczenie** mgr inż. Izabeli Moszyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

