



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Skulmowskiej-Polok pt. „Badanie mechanizmu procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza” wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Rafał Pelka, prof. ZUT.

Recenzja została opracowana na zlecenie Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń zgodnie z pismem ZUT/RDICH/45/2024.

WSTĘP

Tematyka pracy doktorskiej pt. „Badanie mechanizmu procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza” jest bardzo aktualna. Od szeregu lat prowadzone są badania procesów zachodzących w układach heterogenicznych, a modelowym badaniem tych zjawisk jest proces syntezy i rozkładu amoniaku na katalizatorze żelazowym. W większości jednostek przemysłowych syntezy amoniaku stosuje się katalizatory żelazowe, które są trwałe w wysokich temperaturach, pod wysokim ciśnieniem, przy potencjale azotującym mieszaniny azotowo-wodorowo-amoniakalnej. W tych warunkach nanokrystaliczne żelazo tworzy roztwór azotu w żelazie α -Fe(N). W Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (poprzednio Politechnice Szczecińskiej) od wielu lat prowadzone są badania tego procesu z punktu widzenia technologicznego i poznawczego, z uwzględnieniem zjawisk zachodzących na powierzchni i w objętości kryształu.

Stwierdzono, że w katalizatorze żelazowym w warunkach syntezy i rozkładu amoniaku układ nanokrystaliczne żelazo /amoniak/ wodór jest w stanie równowagi chemicznej, co znacznie zmienia dotychczasową interpretację wyników badawczych i otwiera drogę do szerszego poznania zjawisk zachodzących w tych procesach. Podjęta tematyka pozwala również na lepsze zgłębienie mechanizmu katalitycznej syntezy i rozkładu amoniaku, a także wnikliwszego poznania zjawisk zachodzących w procesach azotowania metali oraz otrzymywania nanokrystalicznych materiałów.

Zagadnienia poruszone w pracy doktorskiej są domeną naukową Zespołu prof. dr hab. inż. Waleriana Arabczyka, wybitnego eksperta i specjalisty w obszarze technologii chemicznej, fizykochemii powierzchni i katalizy.

FORMALNA OCENA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Rozprawa doktorska o objętości 161 stron składa się z 7 głównych rozdziałów: Wstępu, Celu pracy, Charakterystyki katalizatora żelazowego i metod badań, Omówienia wyników, Wniosków, Spisu literatury (164 pozycje), Załącznika oraz kopii artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów. Autorka w rozprawie zawarła również streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek będący podstawą pracy doktorskiej.

Kompozycja dysertacji jest standardowa i logiczna. We wstępie Doktorantka krótko przedstawiła przegląd literatury, wychodząc od układu fazowego Lehrera Fe-NH₃-H₂ dla grubokrystalicznego żelaza. W oparciu o ten układ, w którym określone są obszary trwałości poszczególnych faz w zależności od temperatury i potencjału azotującego, opisała właściwości azotków żelaza α , γ i ϵ . Wymieniony układ nie uwzględnia właściwości nanokrystalicznego żelaza. Aby to uwzględnić, wykonano w zespole prof. W. Arabczyka badania, modyfikujące układ Lehrera, uwzględniające obszary trwałości nanokrystalicznych azotków żelaza. W dalszej części wstępu Doktorantka przedstawiła historię badań oscylacyjnych w roztworach wodnych i mechanizmy tego zjawiska, które oparte były na założeniu, że w układach wieloskładnikowych, jednofazowych zachodzą reakcje w obszarze kinetycznym. W części eksperymentalnej Doktorantka scharakteryzowała katalizator żelazowy, opisała redukcję przemysłowego preredukowanego katalizatora żelazowego, proces pasywacji próbek katalizatora, procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza.

Dorobek naukowy i przebieg Swojego rozwoju naukowego Doktorantka przedstawiła w formie tabel, co ułatwia przegląd i ocenę Jej osiągnięć naukowych.

Cel pracy jest jasno przedstawiony i poprawnie sformułowany. Jest nim poznanie zjawisk zachodzących w układzie nanokrystaliczne żelazo/amoniak/wodór w wyniku oddziaływania gazów o różnym potencjale azotującym i różnej temperaturze, co pozwala na zgłębienie takich mechanizmów jak: synteza amoniaku, procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza, uogólniając, w układzie ciało stałe - gaz, ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatorów.

Realizacja tak ambitnego celu wymagała ogromnego zaangażowania oraz wkładu pracy Doktorantki. Należy tu podkreślić, że wszystkie części opiniowanej dysertacji doktorskiej są przygotowane starannie zarówno pod względem językowym, jak i graficznym, zauważone błędy edytorskie są nieliczne.

OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY

Doktorantka wykonywała badania na prototypowej aparaturze do badania *in situ* procesów zachodzących w układzie ciało stałe – faza gazowa, z jednoczesnym pomiarem w warunkach procesu zmiany: masy, temperatury, składu fazy gazowej i przenikalności magnetycznej próbki (aparatura zaprojektowana i zbudowana w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska). Doktorantka brała udział w modernizacji tej nowatorskiej instalacji, w której zoptymalizowano budowę reaktora, przebudowano aparaturę do ciągłego pomiaru składu chemicznego próbki i składu fazy gazowej, co pozwoliło na zwiększenie dokładności pomiarów, a tym samym zaobserwowanie zjawiska oscylacji.

Autorka pracy wykonała liczne badania eksperymentalne, przygotowała próbki przemysłowego katalizatora żelazowego do wszystkich pomiarów takimi metodami jak: atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES); dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD); pomiar pola powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej gazów; skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

Wyniki tych badań przedstawiła w dwóch opublikowanych artykułach. W pierwszym artykule była pierwszą autorką, w kolejnym drugą, co jest dowodem Jej osobistego dużego wkładu w powstanie publikacji. Zgodnie z oświadczeniami współautorów, opracowała wyniki pomiarów, brała udział w dyskusji wyników, przygotowała rysunki do publikacji, jak również współuczestniczyła w tworzeniu opisu do publikacji.

Podstawę rozprawy Pani mgr inż. Katarzyny Skulmowskiej-Polok stanowią dwie publikacje wydane przez renomowane czasopisma:

P1. **Skulmowska K.**, Pelka R., Arabczyk W., *Oscillatory Kinetics in the Process of Reduction of Nanocrystalline Iron Nitride γ' -Fe₄N*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 14712-14716, 2017;

P2. Arabczyk W., **Skulmowska K.**, Pelka R., Lendzion-Bieluń Z., *Oscillatory Mechanism of α -Fe(N) \leftrightarrow γ' -Fe₄N Phase Transformations during Nanocrystalline Iron Nitriding*. *Materials*, 15, 1006, 2022.

Czasopisma, w których opublikowano te artykuły, są znane i uznawane przez środowisko naukowe. O ich renomie świadczy sumaryczny Impact Factor wg bazy *Journal Citation Reports* z roku wydania, który wynosi 7,94, a pięcioletni 6,9. Liczba punktów wg listy MNiSW każdego czasopisma wynosi 140.

Publikacje są współautorskie, ale udział Doktorantki, jak już wspomniano wyżej, jest znaczący. Doktorantka efektywnie współpracowała z promotorem prof. Walerianem Arabczykiem, który jako kierownik projektu NCN „Badanie procesów zachodzących w układzie nanokrystaliczne żelazo/amoniak/wodór” zaproponował Doktorantce tematykę pracy.

W ww. publikacjach po raz pierwszy zauważono i opisano zjawisko oscylacji w procesie azotowania amoniakiem nanokrystalicznego żelaza dotowanego tlenkami glinu, wapnia oraz potasu (katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku) i redukcji powstałych nanokrystalicznych azotków żelaza. Po raz pierwszy zauważono tego typu reakcje zachodzące w układzie nanokrystaliczne ciało stałe - gaz. W tym układzie szybko ustala się równowaga chemiczna, tj. ustala się stan, w którym potencjał chemiczny azotu, w fazie gazowej, w objętości kryształu i na jego powierzchni jest identyczny. Zachodzi jedynie reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku, a szybkość tej reakcji zależy od potencjału chemicznego azotu, entalpii swobodnej procesu segregacji azotu i wielkości powierzchni aktywnej nanokrystalicznego żelaza. Ze zmianą potencjału chemicznego azotu skokowo zmieniają się szybkości katalitycznego rozkładu amoniaku i szybkości azotowania żelaza.

Wyjaśniono mechanizm obserwowanego zjawiska, biorąc pod uwagę procesy zachodzące w objętości fazy stałej. Pomiędzy azotem chemisorbowanym na powierzchni żelaza a azotem rozpuszczonym w objętości nanokrystalitu ustala się równowaga chemiczna. Stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem jest funkcją stężenia azotu rozpuszczonego w objętości kryształu i swobodnej energii segregacji zgodnie z równaniem Fowlera–Guggenheima.

W pracy zaproponowano modyfikację równania Fowlera–Guggenheima w taki sposób, aby funkcję liniową ciągłą swobodnej energii segregacji zastąpić funkcją nieciągłą ze skokową zmianą współczynnika proporcjonalności.

Na podstawie modelowania numerycznego wyznaczono wartości entalpii swobodnej segregacji procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji azotku γ' -Fe₄N w zależności od stężenia azotu w katalizatorze. To spostrzeżenie może prowadzić do reinterpretacji mechanizmów wszystkich dotychczasowych wyników procesów oscylacyjnych. W rozprawie został zamieszczony załącznik składający się z dwóch artykułów P3 i P4, które zostały przyjęte do recenzji i są to:

P3. Arabczyk W., Pelka R., Brzoza-Kos A., Kocemba I., Rokicka-Konieczna P., **Skulmowska K.**, Lendzion-Bieluń Z., *Studies in situ of kinetics of phase transformations in the system of nanocrystalline iron/ammonia/hydrogen in the temperature of 350°C with magnetic permeability measurement*,

P4. Arabczyk W., **Skulmowska-Polok K.**, Pelka R. (2024). *Ammonia decomposition as a new tool for characterizing the surface of an iron catalyst*.

Artykuł P3 jest w opracowaniu recenzentów *Applied Sciences*, natomiast P4 w *Journal of the American Chemical Society*.

Artykuły te są kontynuacją poprzednich publikacji P1 i P2, prowadzących do szczegółowego wyjaśnienia zjawisk oscylacji poprzez potwierdzenie w artykule P3 zmian zachodzących w objętości ciała stałego (przenikalność magnetyczna), zaś w P4 wykorzystanie praw termodynamiki do opisu zjawiska sorpcji azotu w objętości nanokrystalicznego żelaza w pierwszym etapie oscylacji, jak również zaproponowanie nowej metody do charakterystyki katalizatorów w warunkach procesu z udziałem nanokrystalicznych substancji, na przykładzie katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku.

Udział Doktorantki w powstaniu obu tych artykułów był znaczący, gdyż tak jak w przypadku opublikowanych artykułów, wykonała Ona liczne eksperymenty, opracowała część wyników, biorąc udział w dyskusji na ich temat, wykonała rysunki i pomagała w tworzeniu opisu publikacji.

Reasumując, należy stwierdzić, że przeprowadzone badania są badaniami istotnymi dla badań heterogenicznych układów katalitycznych i inspirujące do dalszych badań (co wykazała Doktorantka w swoich załącznikach). Po raz pierwszy wykazano, że można charakteryzować katalizatory w warunkach procesów chemicznych, co może prowadzić do preparatyki katalizatorów, optymalnych do warunków prowadzonych procesów. Wykorzystując wnioski i przemyślenia zaprezentowane w rozprawie, można otworzyć się na

dalsze badania w wybranym układzie katalitycznym, opracować nowe metody charakterystyki katalizatorów, a także optymalizować ich właściwości fizykochemiczne.

Oprócz dwóch artykułów, opublikowanych w czasopismach o obiegu międzynarodowym, składających się na rozprawę doktorską, Doktorantka jest współautorką jednego artykułu naukowego w czasopiśmie polskim. Brała udział w 15. polskich konferencjach i w jednej zagranicznej, głównie były to postery, ale również dwa wystąpienia ustne.

Doktorantka aktywnie brała udział jako współwykonawca w realizacji trzech projektów badawczych:

1. PBS2/A1/13/2014, „Katalizator kobaltowy do energooszczędnego procesu syntezy amoniaku”, 2014-2017;
2. LIDER/025/489/L-5/13/NCBR/2014, „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych nanokrystalicznego żelaza oraz nanokrystalicznych azotków, węglików i tlenków o określonych wielkościach krystalitów”, 2015-2017;
3. OPUS/2017/27/B/ST8/02947, „Badanie procesów zachodzących w układzie nanokrystaliczne żelazo/amoniak/wodór” – 2017-2021.

Kandydatka do stopnia doktora otrzymała za osiągnięcia naukowe stypendium z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych (2017/2018) i dwukrotnie stypendium z Własnego Funduszu Stypendialnego Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (2015/2016 i 2017/2018).

UWAGI

Doktorantka nie ustrzegła się przed drobnymi błędami edytorskimi, które ostatecznie nie mają wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej. Wśród nich można wymienić:

- brak spisu symboli i akronimów używanych w pracy;
- brak uporządkowania i systematyczności sposobu cytowania literatury, ani chronologicznie, ani alfabetycznie, ani według kolejności pojawiania się w pracy;
- pozostawianie pojedynczych liter na końcu wierszy;
- błędy literowe, np. str. 30 – na powierzchni zamiast na powierzchni, str. 31. Al_2O_3 , K_2O ;
- str. 46. w języku polskim do zapisu liczb dziesiętnych jako separator należy używać przecinka, a nie kropki.

Lektura rozprawy doktorskiej nasuwa mi następujące pytania, na które proszę o wypowiedź w czasie obrony:

1. Jaki jest obecny stan wiedzy na temat katalizatora żelazowego do produkcji amoniaku?

2. Jaka jest ocena Doktorantki dotycząca zastosowania wyników uzyskanych w rozprawie oraz potencjalnego kierunku badań w przyszłości?

WNIOSEK KOŃCOWY

Wyrażam przekonanie, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Skulmowskiej-Polok zatytułowana „Badanie mechanizmu procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza” pełni całkowicie wymogi stawiane pracom doktorskim stawiane w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882). Jednocześnie wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Skulmowskiej-Polok do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska-Jóźwik

Łódź, 31.10.2024 r.