

Kraków, dnia 08.02.2024 r.

Uniwersytet Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie  
Instytut Nauk Technicznych  
Katedra Inżynierii i Technologii Materiałów  
Dr hab. inż. Krzysztof Ziewiec, Profesor UKEN

#### RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Amelii Zięby  
pt. "Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych  
wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji"  
opracowana na zlecenie  
Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

#### **Ogólna charakterystyka recenzowanej pracy**

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska mgr inż. Amelii Zięby pt. "Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji", która została wykonana pod opieką Pani Prof. dr hab. Lidii Lityńskiej-Dobrzyńskiej jako Promotora oraz Pani Dr inż. Katarzyny Stan-Głowińskiej jako Promotora pomocniczego z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk.

Badania w ramach opiniowanej pracy doktorskiej zostały zrealizowane głównie w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Warto podkreślić, że pracownicy IMIM PAN mają znaczący doświadczenie w zakresie badań stopów metali a w szczególności mikrostruktury i właściwości faz międzymetalicznych oraz wytwarzania stopów specjalnych metodami szybkiej krystalizacji.

Objętość recenzowanej pracy doktorskiej obejmuje 107 stron, w tym 59 rysunków, 4 tablic 129 cytowanych publikacji. Ponadto, autorka prezentuje na końcu pracy listę 8 publikacji własnych, w których jest pierwszą autorką. Na stronie 5 pracy, autorka przedstawia listę ważniejszych oznaczeń i skrótów. Polskojęzyczne streszczenie zajmuje 2 strony, podobnie jak streszczenie angielskojęzyczne. Przegląd literatury stanowi 20% objętości pracy. Doktorantka na podstawie wykonanego przeglądu literatury, sformułowała tezę, cel i określiła istotny obszar badawczy, jakim jest wytwarzanie łatwymi i nisko budżetowymi metodami katalizatorów heterogenicznych złożonych z tanich i łatwo dostępnych składników. Zakres i cel pracy, są jasno sformułowane (na stronie 11): „Niniejsza praca dotyczy badań wybranych faz międzymetalicznych (w tym kwazikryształów i ich aproksymantów) przeznaczonych do celów katalitycznych, wytworzonych metodą odlewania na wirujący miedziany walec. Obejmuje wytworzenie materiałów w postaci szybkochłodzonych taśm, ich charakterystykę, przygotowanie materiałów do badań właściwości katalitycznych, testy katalityczne oraz badania odzyskanych katalizatorów po reakcji. Celem pracy jest zbadanie potencjału aplikacyjnego przedstawionych materiałów oraz zidentyfikowanie problemów związanych z ich zastosowaniem.”

Teza pracy dotyczy zastosowania złożonych faz międzymetalicznych, w tym kwazikryształów, jako katalizatorów w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny, opartej na obserwacji, że te materiały mogą oferować alternatywę dla katalizatorów zawierających metale szlachetne dzięki ich wysokiej aktywności i selektywności. Przesłanki do sformułowania tezy opierają się na potencjale funkcjonalnym faz międzymetalicznych w katalizie, możliwości ich łatwego i taniego wytwarzania metodą odlewania na wirujący miedziany walec oraz na ich stabilności i efektywności katalitycznej w łagodnych warunkach reakcji.

W przeglądzie literatury, na początku tego rozdziału podkreślono znaczenie optymalizacji tych metod w kontekście zwiększenia efektywności, obniżenia kosztów i minimalizacji wpływu na środowisko, następnie w kolejnych rozdziałach od 1.1 do 1.4 autorka omawia:

1.1. Fazy międzymetaliczne i kwazikrystały - Rozdział ten wprowadza definicję i charakterystykę faz międzymetalicznych oraz kwazikryształów, opisując ich unikalne struktury, skład chemiczny i właściwości. Omówiono różnorodność wiązań między atomami oraz ich szczególne właściwości fizyczne i chemiczne tych materiałów, takie jak wytrzymałość, elastyczność, odporność na utlenianie oraz właściwości ferromagnetyczne. Ponadto, wskazano także na to, że kwazikrystały, ze swoją nietypową symetrią i aperiodycznym uporządkowaniem, wyróżniają się niską przewodnością cieplną i elektryczną, co podnosi ich potencjalne zastosowanie w różnych dziedzinach technologii.

1.2. Wybrane związki międzymetaliczne w układach aluminium - W tym rozdziale skupiono się na analizie wybranych związków międzymetalicznych zawierających aluminium, takich jak Al-Fe, Al-Co, Al-Cr i Al-V. Opisano ich właściwości, strukturę krystaliczną i potencjalne aplikacje. Znaczący nacisk położono na możliwości wykorzystania tych związków w przemyśle, biorąc pod uwagę ich stabilność, strukturę oraz łatwość dostępu do surowców.

1.3. Związki międzymetaliczne w katalizie - Rozdział trzeci koncentruje się na zastosowaniach związków międzymetalicznych jako katalizatorów w różnych reakcjach chemicznych. Przedstawiono przegląd badań nad ich aktywnością, selektywnością i stabilnością, szczególnie w kontekście reakcji uwodornienia. Analizowano charakterystyki zarówno faz zawierających metale szlachetne, jak i te oparte na mniej kosztownych metalach, pokazując ich potencjał jako efektywnych i ekonomicznych katalizatorów.

1.4. Metody wytwarzania faz międzymetalicznych do zastosowań w katalizie - Ostatni rozdział przeglądu literatury omawia różne metody wytwarzania faz międzymetalicznych przeznaczonych do zastosowań katalitycznych. Wskazano tam metody stosowane w wytwarzaniu takich materiałów. Wymieniono i krótko opisano metody metalurgiczne, chemiczne oraz mechaniczne. Osobny podrozdział poświęcono metodzie odlewania na wirujący walec.

Po sformułowaniu tezy pracy brzmiącej: „Zastosowanie metody odlewania na wirujący miedziany walec do wytworzenia taśm o strukturze złożonych faz międzymetalicznych aluminium oraz metali przejściowych pozwala na uzyskanie materiałów wykazujących właściwości katalityczne w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych.”, celem jej szczegółowej weryfikacji, autorka wyznaczyła do zrealizowania cztery zadania:

- wybór składów chemicznych stopów potencjalnie wykazujących właściwości katalityczne oraz wytworzenie materiałów będących fazami międzymetalicznymi aluminium i metali przejściowych metodą odlewania na wirujący miedziany walec;
- przeprowadzenie charakterystyki wytworzonych materiałów w zakresie ustalenia ich morfologii oraz składu fazowego;
- zbadanie potencjału aplikacyjnego wytworzonych stopów jako katalizatorów w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych;
- ocena wpływu warunków reakcji na stan zastosowanych katalizatorów.

W części drugiej - eksperymentalnej, stanowiącej ok. 80% objętości pracy, Doktorantka w kolejnych rozdziałach opisuje wytwarzanie materiałów oraz procedury ich badania, tzn.:

W rozdziale 3.1 opisuje wybór i przygotowanie materiałów do badań, skupiając się na stopach dwu- i trójskładnikowych aluminium, które mają tworzyć jednofazowe taśmy. Wyjaśnia tam metodologię wyboru składów chemicznych i proces odlewania na wirujący miedziany walec, w celu uzyskania oczekiwanych faz międzymetalicznych. Rozdział 3.2 poświęcony jest procedurom wykonania charakterystyk materiału. W podrozdziale 3.2.1 opisuje przebieg obserwacji mikrostrukturalnych, a w szczególności omawia metody badania mikrostruktury szybkochłodzonych taśm, w tym obserwacje za pomocą mikroskopów optycznego, skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM). W podrozdziale 3.2.2 przedstawia, jak wykonano badania składu fazowego – przedstawia tam metodologię i wyniki badań składu fazowego taśm przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego i promieniowania synchrotronowego. Rozdział 3.3 jest poświęcony opisowi wykonanych testów katalitycznych. – W podrozdziale 3.3.1 omawia badania właściwości katalitycznych, gdzie opisano procedurę testowania właściwości katalitycznych taśm w modelowej reakcji uwodornienia fenyloacetyleny, w tym zreferowano warunki eksperymentalne oraz analizę wyników. W podrozdziale 3.3.2 opisuje badanie składu mieszaniny reakcyjnej: Przedstawiono metodę chromatografii gazowej do analizy składu mieszaniny reakcyjnej, w celu oceny efektywności katalizatorów. W podrozdziale 3.3.3 przedstawia analizę materiałów po reakcji. – Zawiera opis procedur oczyszczania katalizatorów po reakcji, metod oceny ich stabilności, w tym dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, oraz analizy składu chemicznego powierzchni metodą XPS.

Na uwagę zasługuje wiele nowoczesnych technik i metod badawczych zastosowanych w celu badania mikrostruktury i właściwości katalitycznych faz międzymetalicznych, co świadczy o głębokiej wiedzy i umiejętnościach Doktorantki. Praca wyróżnia się również innowacyjnym podejściem do wykorzystania złożonych faz międzymetalicznych aluminium jako katalizatorów, co może mieć znaczący wpływ na rozwój nowych, bardziej efektywnych i ekonomicznych metod katalizy. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że autorka innowacyjnie wykorzystwała dobrze znaną metodę odlewania na wirujący miedziany walec do produkcji substancji katalitycznych. Ponadto, udowodnienie wysokiej aktywności i selektywności badanych materiałów w reakcjach uwodornienia, zwłaszcza w odniesieniu do fenyloacetyleny, podkreśla potencjalne zastosowanie tych materiałów w przemyśle. Praca jest staranna i precyzyjna jeśli chodzi o opracowanie charakterystyk wytwarzanych materiałów, zarówno pod względem mikrostruktury, jak i składu chemicznego oraz fazowego.

Jeśli chodzi o kompletność i poprawność cytowań, wydaje się, że autorka starannie odnosi się do wyników swoich badań, prezentując je w sposób uporządkowany i przejrzysty. Nie zauważono oczywistych powtórzeń czy braków w cytowaniach na podstawie przeglądu pracy. Każde cytowanie wydaje się być odpowiednio umiejscowione i odnosić do konkretnych wyników badań lub analiz, które są omawiane w tekście.

Szczegółowa analiza rozprawy dotyczy takich punktów jak:

- posiadanie przez Doktorantkę aktualnej wiedzy naukowej w obszarze badań jej rozprawy.
- wkład badań w rozwój nauki w temacie doktoratu.
- stosowanie odpowiednich metod badawczych oraz adekwatność i kompletność opisów doświadczeń.
- zgodność interpretacji wyników z aktualnym stanem wiedzy naukowej.

## Ocena wiedzy Doktorantki w zakresie problematyki rozprawy doktorskiej

W recenzowanej pracy zaprezentowano wyniki badań, które odzwierciedlają głębokie zrozumienie tematu i adekwatne wykorzystanie metodologii. Moja pozytywna opinia wynika nie tylko z uporządkowania i klarowności przedstawienia treści, ale także z precyzji językowej. Analiza teoretyczna wykazuje, że Doktorantka posiada obszerną, dobrze zorganizowaną wiedzę na temat badanej dziedziny i użytych technik badawczych. Wnioski w pracy skutecznie odzwierciedlają przeprowadzone badania i osiągnięte wyniki, prezentując logiczne powiązania pomiędzy dyskusją a uzyskanymi danymi.

Tekst pracy jest na ogół bardzo klarownie zredagowany, jednak recenzent odnosi wrażenie, że występują w nim fragmenty, które można przedstawić w sposób bardziej przejrzysty i ułatwiający analizę czytelnikowi oraz zwrócenie uwagi na główny nurt tekstu, a także odnalezienie się w detalach, takich jak temperatury przemian, koncentracje oraz parametry sieciowe. - Na stronie 18 w wierszach 6 od góry jest niejasne sformułowanie: „Obserwacje na transmisyjnym mikroskopie elektronowym fazy  $Al_{13}Fe_4$  uwidaczniają charakterystyczne błędy ułożenia manifestujące się obecnością wyraźnych pasm przechodzących przez ziarna fazy [20,34-36].” – Nasuwa się pytanie, co autorka miała tutaj na myśli i można ten fragment przedstawić w bardziej obrazowy sposób?

Uwaga dotycząca fragmentu, poświęconego układowi, Al-Co zaczynającego się na stronie 18 a kończący rozdział 1.2.2, a także rozdziału 1.2.3. - Te fragmenty tekstu zawierają szczegółowe informacje o strukturze, temperaturze formowania i składzie chemicznym poszczególnych faz, ale jego prezentacja mogłaby być bardziej przejrzysta, zwłaszcza poprzez uproszczenie opisów i lepsze wyróżnienie kluczowych informacji, co ułatwiłoby lekturę tekstu.

W tekście można zauważyć pewne drobne usterki stylistyczne, np. na stronie 27, w zdaniu: „Analiza właściwości katalitycznych przeprowadzona metodami ab initio wskazują na związek między strukturą klastrów występujących na płaszczyznach krystalograficznych kwazikryształów i aproksymantów, a aktywnością katalityczną ze względu na ich właściwości adsorpcyjne.”

Pewne wątpliwości recenzenta budzi konwencja zapisu płaszczyzn sieciowych przyjętych przez Doktorantkę, np. na stronie 28 w dolnym akapicie, zamiast  $\left( \bar{2}10 \right)$  występuje zapis  $(2 - 10)$ , który zmusza czytelnika przywykłego do tradycyjnego zapisu do niepotrzebnego zatrzymywania się nad tym, co on właściwie przedstawia.

Na stronie 33 Doktorantka pisze: „Przy odpowiednio dobranym składzie chemicznym materiału wyjściowego możliwe jest wytworzenie stopu praktycznie jednofazowego o strukturze kwazikryształu, jednak doniesienia literaturowe na temat takich materiałów są nieliczne, co motywuje do dalszego podejmowania prób w kierunku optymalizacji warunków ich wytwarzania [14]”. – Nie wspomina w tym miejscu przyczyn, trudności z uzyskaniem poprzez odlewanie jednorodnego składu fazowego. – Wydaje się że podjęcie takiej próby byłoby korzystne dla wartości całej pracy.

Na stronie 35, pierwsze zdanie tuż pod tabelą 1: „Wytwarzanie taśm jest procesem dwuetapowym ...” jest nieco mylące i można było je inaczej zredagować. W tym samym akapicie Doktorantka napisała, że: „... walec wirujący z szybkością 20m/s”, co jest niepoprawne, bo to co zapewne miała na myśli, to szybkość liniowa, a szybkość wirowania określamy w innych jednostkach, np. w obrotach/minutę.

W rozdziale 3.1 (Materiał do badań) Doktorantka w ogóle nie podała pozostałych istotnych parametrów odlewania na wirujący walec, które mogą mieć istotny wpływ na powtarzalną geometrię taśm oraz na szybkość chłodzenia. Z kolei te czynniki decydują o mikrostrukturze odlewanej taśmy. – W takiej sytuacji warto podać np.: geometrię otworu, ciśnienie wypychające stop na walec, temperaturę stopu poprzedzającą wypchnięcie ciekłego metalu przez gaz roboczy, odległość tygiel-koło. – Doktorantka, wspomina natomiast, że temperatura odlewania stopów, była różna i zależała od temperatury topnienia próbki i dodatkowo kontrolowana wizualnie, ale dopiero w rozdziale poświęconym dyskusji wyników na stronie 86.

### **Eksperyment, metody badawcze oraz wkład w rozwój wiedzy będący wynikiem pracy doktorskiej**

Badania przeprowadzone przez Doktorantkę są w dużym stopniu interdyscyplinarne a zważywszy ich różnorodność, zostały przeprowadzone z dużym wyczuciem i solidnością, dlatego przeprowadzone w pracy podsumowanie i wnioski mają solne poparcie w wynikach badań.

Z pewnością praca ta jest nowatorska i przyczyniła się do rozwoju wiedzy o wytwarzaniu substancji katalitycznych. Bardzo syntetycznie zostało to zredagowane zarówno w podsumowaniu jak i we wnioskach. – Z podsumowania czytelnik otrzymuje jasną i dobrze udokumentowaną informację, że w stopy aluminium z metalami przejściowymi otrzymywane na bazie techniki odlewania na wirujący walec, umożliwiają wytworzenie jako katalizatorów. Analizy mikrostrukturalne i chemiczne potwierdziły, że większość materiałów osiągnęła oczekiwany skład fazowy. Stop ANC ( $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ ), odpowiadający dekadonalmemu kwazikryształowi, wykazał najlepsze właściwości katalityczne w reakcjach uwodornienia, z wysoką konwersją i selektywnością. Testy katalityczne w fazie gazowej pokazały, że te materiały mają wysoką selektywność do etylenu, ale niższą konwersję niż katalizatory palladowe. Badania po reakcji ujawniły degradację powierzchni katalizatorów, zauważalną jako pogrubienie warstwy tlenku.

Z wniosków dowiadujemy się, że badania mikrostruktury i właściwości katalitycznych stopów alifatycznych wykazały, że metoda odlewania na wirujący miedziany walec jest efektywna w tworzeniu złożonych faz międzymetalicznych, choć uzyskanie jednofazowych stopów może być trudne. Wytwarzane stopy wykazały wysoką aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny, z wysoką konwersją substratu i selektywnością do styrenu, szczególnie w materiałach trójskładnikowych. W reakcjach gazowych, katalizatory te uzyskały wyższą selektywność do etylenu, co może być związane z lepszymi warunkami reakcji w fazie gazowej. Po reakcjach, katalizatory zachowały swój skład fazowy, a nawet po utlenieniu powierzchni w reakcjach ciekłych nadal wykazywały aktywność katalityczną. To wskazuje na ich potencjalne zastosowanie, mimo degradacji powierzchniowej.

Wnioski w dużej mierze pokrywają się z wcześniejszym podsumowaniem, szczególnie w zakresie skuteczności metody odlewania, właściwości katalitycznych stopów, oraz ich

zachowania i zmian strukturalnych po reakcjach. Nie umniejsza to jednak wartości merytorycznej tych końcowych sekcji pracy doktorskiej.

Z całą pewnością można stwierdzić, że cel pracy doktorskiej mgr inż. Amelii Zięby wpisuje się w nurt poszukiwań nowych rozwiązań materiałowych dotyczących nowych materiałów katalitycznych. Dla jego zrealizowania wykonano szereg dobrze zaplanowanych, praco- i czasochłonnych eksperymentów. - Na szczególne uznanie zasługuje fakt, że w pracy zastosowano szeroki zakres technik wytwarzania oraz metod badawczych, między innymi wytop w piecu indukcyjnym, odlewania na wirujący miedziany walec, wyzarzanie taśm oraz rozdrabnianie w młynku, co stanowi kompleksowe podejście do przygotowania stopów. Do analizy materiałów wykorzystano zaawansowane techniki, takie jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), a także spektroskopia fotoelektronów z rentgena (XPS), co pozwoliło na dokładne zbadanie mikrostruktury, składu chemicznego, fazowego oraz właściwości katalitycznych przygotowanych materiałów.

Mimo pewnych drobnych uwag, recenzent podkreśla, że realizacja eksperymentów, a także opracowanie i dyskusja wyników stały na wysokim poziomie. Doktorantka wywiązała się z powierzonych zadań znakomicie, a przeprowadzone badania i ich wyniki zasługują na uznanie. Cel badawczy został skutecznie osiągnięty, a postawiona teza udowodniona. Warto również zaznaczyć, że Doktorantka ma na swoim koncie współautorstwo (jako pierwszy autor) ośmiu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, co stanowi istotny i godny szacunku wkład w dziedzinę badań.

### **Jakość interpretacji uzyskanych wyników**

Rozprawa wyróżnia się przystępnością i przejrzystością prezentacji. Wzbogacona o znaczną ilość ilustracji, skutecznie ułatwia zrozumienie omawianych zagadnień. Precyzyjnie dobrane rysunki, schematy, tabele i wykresy adekwatnie rozjaśniają poruszone problemy. Kompozycja pracy jest intuicyjna, co przyczynia się do jej czytelności. Dokładna analiza i przemyślane wnioski wiernie odzwierciedlają zakres badań. Wspomniane drobne usterki redakcyjne nie umniejszają jej wartości naukowej, lecz należy je rozumieć jako inspirację dla Doktorantki. Szczególnie cenne jest zakończenie, obejmujące podsumowanie i wnioski, podkreślające istotność pracy.

### **Wniosek końcowy**

Mgr inż. Amelia Zięba w swojej pracy doktorskiej przedstawiła wyniki badań oraz analizę dotyczącą badań mikrostruktury i właściwości katalitycznych faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji. Przedstawiła tezę pracy: „Zastosowanie metody odlewania na wirujący miedziany walec do wytworzenia taśm o strukturze złożonych faz międzymetalicznych aluminium oraz metali przejściowych pozwala na uzyskanie materiałów wykazujących właściwości katalityczne w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych.”

Cel i teza opiniowanej pracy doktorskiej zostały sformułowane poprawnie i jednoznacznie. Dla wykazania słuszności postawionej tezy wykonano szereg praco- i czasochłonnych eksperymentów i analiz z zastosowaniem nowoczesnych technik badawczych. Zamieszczona w pracy teza jest oryginalna i nie znajduje podobieństwa do znanych mi rozwiązań

przedstawianych w literaturze specjalistycznej. Uzyskane rezultaty są użyteczne i powinny znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Rozwiązanie problemu badawczego wymagało od Doktorantki wiedzy podstawowej dotyczącej szeregu metod wytwarzania i badań a także przeprowadzenia krytycznej analizy otrzymanych wyników.

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy niniejszej oceny należy podkreślić, że recenzowana rozprawa doktorska stanowi istotny wkład wniesiony w inżynierię materiałów katalitycznych. Recenzowaną rozprawę doktorską oceniam jako wyróżniającą się, ze względu na staranność i jakość opracowania, jak również na jej nowatorską tematykę bardzo istotną. W opinii recenzenta, zamierzony cel pracy został osiągnięty a teza udowodniona.

Tym samym uważam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych - Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz. U. 2018 r., poz. 1668. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk o nadanie mgr inż. Amelii Ziębie tytułu doktora dziedziny nauk technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Recenzent



Dr hab. inż. Krzysztof Ziewiec, Prof. UKEN

