

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Amelii Zięby**

pt.: „**Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji**”

### 1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest pismo (nr DP520.3.2023) Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie, Pani dr hab. Joanny Wojewody-Budka prof. instytutu; z dnia 05.12.2023r informujące, że Rada Naukowa Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie wyznaczyła mnie na recenzenta pracy doktorskiej mgr inż. Amelii Zięby. Dokumentację otrzymałam w dniu 15.12.2023r.

### 1. Ocena celowości i aktualności tematyki badawczej

Fazy międzymetaliczne stanowią bardzo liczną i różnorodną klasę materiałów, które dzięki szczególnym, odmiennym właściwościom od właściwości tworzących je pierwiastków znajdują szerokie zastosowanie praktyczne, także jako katalizatory. Zagadnienia związane z mikrostrukturą i właściwościami katalitycznymi faz międzymetalicznych stanowią bardzo aktualny i ważny obszar badań w dziedzinie nauki i inżynierii. Ze względu na wyjątkowe właściwości chemiczne i strukturalne odgrywają coraz większą rolę w dziedzinie katalizy. Badania nad mikrostrukturą i właściwościami katalitycznymi faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji są istotne zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i przemysłowego. Obecnie, w obliczu rosnących potrzeb przemysłu chemicznego i procesów środowiskowych, poszukiwanie nowych katalizatorów oraz metod ich produkcji jest niezmiernie istotne. Nowe odkrycia w tej dziedzinie mogą prowadzić do wytworzenia bardziej wydajnych, ekonomicznych i ekologicznych rozwiązań, co ma ogromne znaczenie dla rozwoju przemysłu oraz ochrony środowiska naturalnego.

Fazy międzymetaliczne w przeciwieństwie do tradycyjnych katalizatorów opartych na drogich metalach szlachetnych, takich jak platyna czy pallad, są często bardziej ekonomiczne i dostępne w większych ilościach. W katalizie, są stosowane do różnorodnych reakcji

chemicznych, takich jak utlenianie, reakcje syntezy organicznej czy też uwodornianie. Ich unikalna struktura krystaliczna oraz specyficzne właściwości powierzchniowe pozwalają na aktywne oddziaływanie z reagentami i katalizowanie tych procesów w sposób efektywny. W ostatnich latach wiele ośrodków naukowych prowadzi także badania zmierzające do poszukiwania nowych, łatwych i tańszych metod otrzymania tych materiałów. Dodatkowo postęp w technikach obrazowania i analizy mikrostruktury umożliwia coraz dokładniejsze badanie struktury faz międzymetalicznych otrzymywanych metodą szybkiej krystalizacji. Dlatego uważam, że metoda odlewania tych materiałów na wirujący miedziany walec stosowana w pracy przez Doktorantkę wpisuje się w aktualny nurt badawczy, który wymaga jednak dalszego rozwinięcia i uzupełnienia. W mojej ocenie zagadnienia naukowo-badawcze podjęte w opiniowanej rozprawie są istotne, a temat rozprawy jest aktualny i wpisuje się w nurt współczesnej inżynierii materiałowej.

## 2. Charakterystyka rozprawy

Opiniowana praca doktorska pt.: „Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji” jest napisana w języku polskim, składa się z siedmiu rozdziałów obejmujących 107 stron ilustrowanych 59 rysunkami oraz 4 tabelami. Praca podzielona została w sposób klasyczny na część literaturową (rozdział 1, str. 10-33) oraz część doświadczalną (rozdziały 2-7, str. 34-95), po której zamieszczono spis literatury oraz listę publikacji Doktorantki. Bibliografia zawiera 129 pozycji literaturowych, spośród których większość przywoływanych prac powstała w okresie ostatnich kilku lat, co potwierdza aktualność podjętego przez Doktorantkę tematu.

Na początku dysertacji, po spisie treści oraz wykazie oznaczeń i skrótów, Doktorantka zamieściła streszczenie pracy w języku polskim oraz angielskim. Następnie w rozdziale zatytułowanym „**WPROWADZENIE**” przedstawiła w sposób syntetyczny znaczenie procesów katalitycznych we współczesnym przemyśle oraz kierunki poszukiwania nowych katalizatorów, które mogą być używane w różnych procesach, włączając w to produkcję materiałów, utylizację substancji szkodliwych i odzysk surowców. Wśród materiałów tych są fazy międzymetaliczne zawierające aluminium i metale przejściowe (TM), które mogą być konkurencyjne dla katalizatorów opartych na drogich i trudno dostępnych metalach szlachetnych obecnie stosowanych w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych.

Rozdział pierwszy „**1. PRZEGLĄD LITERATURY**” jest w całości poświęcony analizie literaturowej podjętego w pracy zagadnienia. Doktorantka tę część pracy rozpoczęła od zdefiniowania i charakterystyki faz międzymetalicznych oraz kwazikryształów (**Podrozdział 1.1**), przedstawiając kryteria ich klasyfikacji oraz ich budowę krystalograficzną oraz właściwości, głównie katalityczne. Dużą uwagę w tej części pracy skoncentrowała na fazach międzymetalicznych o złożonej strukturze (ang. *complex metallic alloys* – CMA) do grupy których zaliczane są kwazikryształy i aproksymanty kwazikryształów.

Następnie w podrozdziale 1.2 (**1.2 Wybrane związki międzymetaliczne w układach aluminium**) przedstawiła grupę wybranych faz międzymetalicznych tworzących się w układach aluminium z metalami przejściowymi Al-TM. Doktorantka wskazała, że niewątpliwą zaletą tych materiałów jest łatwa ich dostępność oraz stosunkowo niski koszt wytwarzania. Swoją uwagę skoncentrowała przede wszystkim na charakterystyce związków międzymetalicznych, które wytypowała jako materiały wyjściowe do badań własnych. Są to fazy międzymetaliczne z dwuskładnikowych układów równowagi fazowej Al-Fe, Al-Co, Al-

Cr oraz Al-V, które są aproksymantami kwazikryształów oraz z układów trójskładnikowych Al-Ni-Co, Al-Ni-Fe oraz Al-Co-Cu o składach chemicznych odpowiadających kwazikryształom. Scharakteryzowała składniki fazowe tworzące się w stopach z tych układów równowagi fazowej, zaznaczając składy chemiczne stopów, odpowiadające zakresom występowania faz międzymetalicznych stanowiących przedmiot badań w niniejszej pracy.

Następnie dokonała przeglądu literatury pod kątem aktualnego stanu wiedzy nt. faz niewykazujących symetrii translacyjnej – dekalonalnych oraz ikosaedrycznych faz kwazikrystalicznych - wytworzonych w warunkach nierównowagowych, podczas szybkiej krystalizacji stopów, np. odlewanych na wirujący miedziany walec. Scharakteryzowała fazy kwazikrystaliczne zidentyfikowane w stopach o dominującym udziale aluminium (60-85 at.% Al) z metalami przejściowymi (dwuskładnikowe układy równowagi fazowej Al-TM) jak również w wieloskładnikowych stopach Al-TM.

W podrozdziale „1.3 Związki międzymetaliczne w katalizie” Doktorantka skoncentrowała się na właściwościach katalitycznych faz międzymetalicznych. Analiza przeprowadzona przez panią Amelię Ziębę jednoznacznie wykazuje, że unikatowe właściwości katalityczne faz międzymetalicznych sprawiają, iż są one coraz częściej wykorzystywane jako katalizatory w różnych reakcjach o dużym znaczeniu przemysłowym, jak chociażby reakcji uwodornienia nienasyconych węglowodorów, których produkty są stosowane w procesie wytwarzania polimerów. W tej części pracy uwagę poświęciła także fazom międzymetalicznym zawierającym metale szlachetne, które jako katalizatory heterogeniczne łączą wysoką aktywność katalityczną z selektywnością i stabilnością. Wysoka cena metali szlachetnych jest jednak przyczyną poszukiwania przez naukowców rozwiązań zmierzających do zastąpienia metali szlachetnych łatwiej dostępnymi, tańszymi i przyjaznymi dla środowiska materiałami. Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że podobne właściwości katalityczne wykazują fazy międzymetaliczne tworzące się w stopach na bazie aluminium oraz niklu. Dlatego w dalszej części pracy skupiła się na studiowaniu literatury pod kątem porównania właściwości katalitycznych faz międzymetalicznych na bazie aluminium z metalami przejściowymi w reakcji uwodornienia acetyleny oraz butadienu i butenu. Przedstawiła wyniki wielu prac badawczych prowadzonych w ośrodkach na całym świecie pokazujące efekty zastosowania różnych katalizatorów w postaci faz międzymetalicznych na ich aktywność katalityczną oraz selektywność w reakcji uwodornienia acetyleny oraz butadienu

W podrozdziale „1.4 Metody wytwarzania faz międzymetalicznych do zastosowań w katalizie” Doktorantka w sposób syntetyczny przedstawiła najczęściej stosowane metody wytwarzania faz międzymetalicznych do zastosowań w katalizie, jak np.: wytwarzanie monokryształów aproksymantów kwazikryształów metodami Bridgmana lub Czochralskiego, konwencjonalne metody metalurgiczne obejmujące odlewanie wlewka o stechiometrycznym składzie odpowiadającym składowi pożądanej fazy międzymetalicznej, chemiczna synteza faz międzymetalicznych czy też wytwarzanie nanokrystalicznych proszków stopów innowacyjną metodą atomizacji ultradźwiękowej. Znaczną część pracy w tym podrozdziale poświęciła metodzie odlewania stopów na wirujący miedziany walec (ang.

*melt spinning*), zapewniającej szybką, nierównowagową krystalizację stopów, którą stosowała w swojej pracy do wytworzenia materiału badawczego.

Studium literaturowe zostało przeprowadzone kompletnie, z krytycznym podejściem do omawianych problemów. Doktorantka ustaliła bardzo istotny, wykazujący duży potencjał aplikacyjny i wymagający uzupełnienia obszar badawczy, dotyczący produkcji katalizatorów heterogenicznych z tanich i powszechnie dostępnych surowców, wytwarzanych za pomocą prostych, przyjaznych środowisku i ekonomicznych metod, mających potencjał zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu i chemii. Na tej podstawie Autorka sformułowała 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”.*

W celu zweryfikowania przyjętej tezy zdefiniowała główne zadania badawcze:

- wybór składów chemicznych stopów potencjalnie wykazujących właściwości katalityczne oraz wytworzenie, metodą odlewania na wirujący miedziany walec, dwu- i trójskładnikowych stopów Al- metal przejściowy (TM) o składzie odpowiadającym fazom międzymetalicznym o złożonej strukturze (CMA), w tym kwazikryształom;
- przeprowadzenie charakterystyki wytworzonych materiałów w zakresie ustalenia ich morfologii oraz składu fazowego przy użyciu mikroskopu optycznego, skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM) mikroskopu elektronowego oraz dyfraktometru rentgenowskiego (XRD);
- zbadanie potencjału aplikacyjnego wytworzonych stopów jako katalizatorów w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych (testy katalityczne);
- ocena wpływu warunków reakcji na stan zastosowanych katalizatorów (analiza materiałów po reakcji).

Rozdział czwarty „4. WYNIKI”, stanowi najbardziej obszerną część pracy. Prezentację otrzymanych wyników Doktorantka rozpoczęła od scharakteryzowania mikrostruktury i składu fazowego materiałów w postaci taśm, wytworzonych metodą odlewania na wirujący miedziany walec. Na podstawie wstępnych obserwacji stwierdziła, że wszystkie wytworzone materiały wykazują zbliżone cechy makroskopowe. Powierzchnie taśm, które podczas odlewania miały bezpośredni kontakt z miedzianym walcem są bardziej jednorodne z widocznymi pasmami odwzorowującymi powierzchnię walca, charakteryzują się także większym rozdrobnieniem ziaren. Natomiast „swobodna powierzchnia taśm” zbudowana jest z równomiernie rozmieszczonych dendrytów z widocznymi pustkami. Największe różnice morfologiczne stwierdziła na przekrojach poprzecznych taśm. Zastosowanie wytworzonych materiałów jako katalizatorów w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych wymagało zmielenia wytworzonych taśm. Doktorantka na podstawie badań dyfraktometrycznych wybranych materiałów ACr oraz AV wykazała, że proces zmielenia taśm nie spowodował zmiany składu fazowego badanych stopów. Stąd wniosek, że tą metodą

można z powodzeniem otrzymać pożądaną frakcję proszku nie zmieniając jego składu fazowego.

Bardziej szczegółowe badania mikrostruktury i składu fazowego wytworzonych materiałów prowadziła dla przekrojów poprzecznych poszczególnych taśm w stanie lanym oraz po zastosowanej obróbce cieplnej. W przypadku każdego materiału wyniki badań potwierdzała stosując kilka metod badawczych m in.: obserwacje przy zastosowaniu skaningowego SEM (BSE) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Dla każdego materiału wykonała dyfrakcje elektronowe, które jednoznacznie potwierdziły i uzupełniły identyfikację składu fazowego otrzymanych taśm.

Pani mgr inż. Amelia Zięba z bardzo dużą dokładnością zidentyfikowała morfologię i skład fazowy otrzymanych materiałów. Badania przez nią przeprowadzone wykazały, że uzyskanie bezpośrednio w procesie odlewania na wirujący miedziany walec jednofazowego stopu możliwe było tylko w przypadku trzech materiałów: dwuskładnikowych stopów zawierających aluminium i żelazo AF-1 i AF-2 oraz w trójskładnikowym stopie ANC o składzie odpowiadającym kwazikryształowi z układu Al-Ni-Co. W pozostałych otrzymano stopy zawierające złożone fazy międzymetaliczne aluminium z metalami przejściowymi, w tym kwazikrystały. Doktorantka wykazała ponadto, że zastosowanie wyżarzania otrzymanych stopów dwuskładnikowych umożliwia ich ujednorodnienie i uzyskanie pożądanego składu fazowego. Przeprowadzone przez nią badania mikrostruktury, składu chemicznego oraz fazowego metodami XRD, SEM i TEM stopów po obróbce cieplnej wykazały, że większość z wytworzonych materiałów dwuskładnikowych osiągnęło zakładany skład jednofazowy. Należy w tym miejscu podkreślić, że tak wnikliwe podejście Doktorantki do analizy składu fazowego otrzymanych materiałów, jakość i dokładność uzyskanych przez nią w pracy wyników, zwłaszcza tych uzyskanych metodami mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) zasługuje na wyróżnienie.

Dalsze badania dotyczyły sprawdzenia właściwości katalitycznych wytworzonych materiałów w reakcji uwodornienia, przeprowadzonej w cieczy, przy łagodnych warunkach i z użyciem sproszkowanych taśm jako katalizatorów (**4.2. Testy katalityczne**). Pani mgr inż. Amelia Zięba ustaliła, że wszystkie materiały wykazują aktywność katalityczną, chociaż poziom konwersji i selektywności różni się między badanymi katalizatorami. Najkorzystniejszą relację konwersji oraz selektywności w warunkach reakcji otrzymała dla stopu ANC (Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>15</sub>) o jednofazowym składzie odpowiadającym dekadagonalnemu kwazikryształowi. Ustaliła ponadto, że materiał ten wykazał stabilność wyników w kolejnych reakcjach oraz że możliwe jest ponowne wykorzystanie odzyskanego proszku jako katalizatora w kolejnym cyklu reakcji. Badania rentgenograficzne odzyskanych proszków AF-2, AC-2 oraz ANC nie wykazały zmian w ich składzie fazowym. Natomiast obserwacje TEM potwierdziły degradację powierzchni katalizatora po reakcji prowadzonej w cieczy - grubsza warstwa tlenku na powierzchni katalizatora niż w stanie wyjściowym. Ponadto dla wybranych materiałów (AC-2 oraz ANC) przeprowadziła testy katalityczne w fazie gazowej w reakcji uwodornienia acetyleny - oba materiały wykazały aktywność katalityczną i wysoką selektywność do etylenu.

W rozdziale piątym (5. **DYSKUSJA**) przeprowadziła dyskusję i analizę otrzymanych wyników pod kątem charakterystyki składu fazowego oraz właściwości katalitycznych wytworzonych materiałów. Zakończenie pracy zawiera syntetyczne podsumowanie (6. **PODSUMOWANIE**) oraz główne wnioski (7. **WNIOSKI**) wynikające z przeprowadzonych badań mikrostruktury oraz właściwości katalitycznych stopów o składzie odpowiadającym złożonym fazom międzymetalicznym w tym kwazikryształom.

### 3. Ocena strony edytorskiej pracy

Jak każda obszerna praca naukowa, również oceniana przeze mnie rozprawa doktorska nie jest wolna od nieścisłości oraz błędów natury edytorskiej. Doktorantka stara się posługiwać specjalistyczną terminologią, jednak nie unika również żargonu. Kilka najważniejszych błędów i uwag przedstawiam poniżej:

- str.18. „ ... fazy  $Al_{13}Fe_4$  uwidaczniają charakterystyczne błędy ułożenia manifestujące się obecnością wyraźnych pasm przechodzących przez ziarna fazy”

- Str. 12 – „ze względu na **aspekty** krystalograficzne wyróżnia się ...”

- Str. 17 – „Jak już wspomniano, szeroko badaną grupą faz międzymetalicznych wykazujących właściwości funkcjonalne są związki aluminium” - Jakże związki aluminium?

- Str. 21 „Pomimo licznych wzmianek dotyczących fazy  $Al_{45}V_7$ , doniesienia dotyczące jej struktury krystalograficznej są sporadyczne”

- str. 21 – jest „1.2.4. Fazy kwazikrystaliczne w układach aluminium ...” powinno być „1.2.4. Fazy kwazikrystaliczne w układach równowagi fazowej Al-TM

- str. 21. – jest „ W równowagowych dwuskładnikowych układach zawierających aluminium nie występują fazy kwazikrystaliczne” – w układach zawierających aluminium i co?? Z pewnością chodzi o dwuskładnikowe układy równowagi fazowej aluminium z metalami przejściowymi (TM= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Ir)

Str. 27 – jest „Analiza właściwości katalitycznych przeprowadzona metodami ab initio wskazują na związek ...” - powinno być Analiza .....wskazuje na związek

- str. 27 – „Rys. 11. Atomistyczny scenariusz uwodorniania acetyleny do etylenu”

- str. 29 – „Aktywność katalityczna została zweryfikowana eksperymentalnie także dla kwazikryształów z układów aluminium.” – z układów aluminium i co dalej?

- str. 35 – jest „Realizacja założonych celów pracy obejmowała badania stopów dwu- oraz trójskładnikowych o składzie odpowiadającym fazom międzymetalicznym aluminium o złożonej strukturze” - fazom międzymetalicznym aluminium z czym?? Samo aluminium nie tworzy faz międzymetalicznych!

- str. 66 jest „Kolejną istotną informacją była kinetyka reakcji.” – ?

- Str. 71 - na rysunku 48 przy rysunkach brak oznaczeń a i b

- str. 72 – jest „Rys. 49. Stopień konwersji oraz selektywność do poszczególnych produktów w reakcji uwodornienia acetyleny w obecności katalizatora AC-2 oraz ANC” – na rysunku 49a brak jest legendy. Ponadto nie wiadomo, którego katalizatora dotyczy rysunek 49a, a którego 49b?

-str. 85 – w tabeli 4 w drugiej kolumnie mamy opis „Obróbka” – wydaje mi się, że bardziej odpowiednim określeniem byłoby np. Stan materiału, a później: wyjściowy i 500°C ..itd.

#### 4. Uwagi o charakterze merytorycznym oraz pytania do Autorki

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Amelii Zięby stanowi niewątpliwie oryginalne opracowanie, nie tylko pod względem naukowym, ale również o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym, które uzupełnia istniejący stan wiedzy w zakresie podejmowanej tematyki. Zaprezentowane przez Doktorantkę wyniki badań oraz wnioski zostały sformułowane na podstawie licznych eksperymentów i wnikliwej analizy otrzymanych wyników. Jednak przy lekturze pracy pojawia się kilka kwestii, które nie są oczywiste i wymagają szerszego przedyskutowania. Uprzejmie proszę Autorkę o wyjaśnienie moich wątpliwości i odpowiedź na poniższe uwagi.:

- Pod rysunkiem 6 zastosowano niezbyt fortunny opis „Znane dwuskładnikowe metastabilne kwazikryształy dekadonalne oraz ikosaedryczne”. Na rysunku przedstawiony jest układ okresowy pierwiastków, na którym zaznaczono metale przejściowe tworzące z aluminium dekadonalne oraz ikosaedryczne fazy kwazikrystaliczne.

- Na rysunku 18 wykazano że proces mielenia odlanych taśm nie wpływa na skład fazowy uzyskanych w wyniku mielenia proszków. Aby informacje były kompletne należałoby opisać od jakich faz pochodzą refleksy zarejestrowane na dyfraktogramach rentgenowskich. Ponadto na rysunku brak opisu co przedstawia oś X.

- Taka sama uwaga dotyczy rysunków 50 i 51. Na rysunkach przedstawiono widma XRD, na których nie zaznaczono od jakich faz międzykrystalicznych pochodzą piki.

- Doktorantka bardzo często używa sformułowania „właściwości funkcjonalne kwazikryształów”. Proszę wyjaśnić jakie konkretnie właściwości kwazikryształów ma Pani na myśli.

- W stabilizacji faz kwazikrystalicznych bardzo istotną rolę odgrywa stężenie elektronowe, tj. stosunek liczby swobodnych elektronów (wartościowości) do liczby atomów e/a. Na str. 15 pisze Pani, że „Dla większości układów omówionych w literaturze, empirycznym kryterium wyznaczającym stabilność fazy jest wartość współczynnika  $e/a$ , czyli liczba elektronów walencyjnych na atom. W zakresie stabilności kwazikryształów dekadonalnych w układach Al-Cu-Co, Al-Ni-Co oraz Al-Ni-Fe wartość współczynnika  $e/a$  zostaje zachowana, przy zróżnicowanym składzie chemicznym”

Moje pytanie brzmi: jaka to jest konkretnie wartość współczynnika e/a, która została zachowana?

- Dlaczego do przesiewania sproszkowanych taśm używano sita umożliwiającego uzyskanie frakcji proszku poniżej 32  $\mu\text{m}$ ?? Czy są jakieś wytyczne odnośnie wielkości cząstek faz międzymetalicznych i czy wielkość ta ma wpływ na przebieg reakcji uwodornienia

fenyloacetyleny?? Dlaczego taka frakcja proszku została zastosowana do testów katalitycznych przeprowadzonych w pracy?

- Jakie stosowano kryteria przy doborze parametrów zastosowanej obróbki dwuskładnikowych taśm. Na jakiej podstawie wybrała Pani akurat takie wartości temperatury i czasu wygrzewania?

- Badania właściwości katalitycznych wytworzonych materiałów w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny w temperaturze 50 °C, w czasie 4, 2 i 1 godziny oraz ciśnieniu 5 bar. Na jakiej podstawie wybrano takie warunki prowadzenia reakcji?

- Aby zweryfikować powtarzalność przeprowadzonych testów katalitycznych reakcję dla proszków ANC powtórzono trzykrotnie zgodnie z zastosowaniem nowych porcji katalizatora. Otrzymane wyniki wskazują na powtarzalność przeprowadzonych eksperymentów. Jednak stwierdzono niższą konwersję i selektywność do styrenu niż w przypadku pierwszego testu. Doktorantka uznała, że wynik ten może mieć związek z długotrwałym przetrzymywaniem katalizatora przed testami w warunkach swobodnego dostępu powietrza, co mogło spowodować utlenienie powierzchni proszku i w konsekwencji niższą aktywność niż przy użyciu świeżego katalizatora. Moje pytanie brzmi: czy jest Pani w stanie określić maksymalny czas przechowywania katalizatorów w warunkach środowiska atmosferycznego aby ich aktywność pozostała na wysokim poziomie? Oraz jakie warunki przechowywania katalizatora musiałyby być spełnione aby nie ulegał on utlenianiu w czasie przechowywania? Czy uważa Pani, że w przypadku pozostałych stopów uzyskamy taki sam efekt?

- Na podstawie uzyskanych wyników Autorka wykazała, że lepszymi właściwościami katalitycznymi charakteryzowały materiały jednofazowe. Czy w przypadku materiałów wielofazowych możliwe jest ustalenie właściwości katalitycznych poszczególnych składników fazowych?

- Wnioski z przeprowadzonych badań wskazują, że bezpośrednio uzyskanie stopu jednofazowego w procesie odlewania na wirujący miedziany walec nie jest łatwe i możliwe było tylko w przypadku materiałów wykazujących szerszy zakres stabilności danej fazy oraz wykazujących brak dodatkowych faz o zbliżonym składzie chemicznym. Takie stopy uzyskano w pracy tylko w przypadku dwuskładnikowych stopów aluminium z żelazem AF-1 i AF-2 oraz trójskładnikowego stopu ANC o składzie odpowiadającym kwazikryształowi z układu Al-Ni-Co. Moje pytanie brzmi: czy uważa Pani, że wytworzenie materiałów jednofazowych innymi metodami byłoby łatwiejsze? Jeżeli tak, to które metody wskazałaby Pani do ich wytworzenia?

## 5. Podsumowanie

Pani mgr inż. Amelia Zięba na podstawie uzyskanych wyników badań wykazała, że metoda odlewania na wirujący miedziany walec jest skuteczną techniką produkcji stopów, które odpowiadają złożonym fazom międzymetalicznym aluminium i metali przejściowych, w tym kwazikryształom. Ustaliła, że wszystkie wytworzone materiały wykazują aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny prowadzonej w łagodnych warunkach i ograniczonym czasie. Wykazała, że właściwości katalityczne zależą od udziału metalu



przejściowego w stopie oraz jednorodności materiału. Najlepsze wyniki osiągnęła dla stopu ANC, który miał jednofazowy skład odpowiadający dekahedralnemu kwazikryształowi. Ponadto ustaliła, że skład fazowy katalizatorów odzyskanych po reakcji nie ulega zmianie, następuje jednak degradacja ich powierzchni –utlenianie. Jednakże pomimo tego, iż zastosowane katalizatory ulegały degradacji w trakcie reakcji, to istnieje możliwość ich ponownego, wielokrotnego wykorzystania - zastosowane ponownie proszki, nadal wykazują aktywność katalityczną. Wyniki te wskazują na potencjał tych materiałów jako katalizatorów w procesach uwodornienia nienasyconych węglowodorów, choć nadal istnieje potrzeba dalszych badań i optymalizacji procesu wytwarzania.

## 5. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr. inż. Amelii Zięby, pt. „Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji” jest oryginalnym rozwiązaniem zaprezentowanego w niej zagadnienia naukowego. Doktorantka podjęła w rozprawie problem naukowo-badawczy, który jest bardzo aktualny i ma istotne znaczenie z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Autorka rozprawy wykazała się niezbędną wiedzą z zakresu przedmiotu pracy oraz umiejętnością do samodzielnego, twórczego prowadzenia badań oraz ich analizy. Opiniowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne i wartościowe osiągnięcie, wnoszące istotny wkład do dyscypliny inżynieria materiałowa oraz poszerzające stan wiedzy z zakresu przedmiotu badań, i spełnia formalne i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. 2023 poz. 742). Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie o przyjęcie pracy, przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Amelii Zięby do publicznej obrony.

