

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## **OCENA**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Agnieszki PACZEŚNEJ**  
pt. „**Synteza i właściwości fizykochemiczne oraz możliwości aplikacyjne faz w układach tlenków  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ , MO (M=Ni, Sr)**”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Elzbiety FILIPEK

Recenzję wykonano na podstawie pisma WTilCh 42/2016 z dn. 30.06.2016)

### **Wybór tematyki pracy**

Wieloskładnikowe układy tlenków metali za względu na ich interesujące właściwości katalityczne, magnetyczne, elektroniczne czy optyczne cieszą się zainteresowaniem różnych gałęzi przemysłu, ale często również badaczy, ze względu na ich jeszcze nieznanne właściwości fizykochemiczne. Znajomość diagramów fazowych takich złożonych układów tlenkowych stanowi punkt wyjścia do podjęcia zarówno badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. Dlatego też tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej, dotycząca badania nieznanymi (lub niedostatecznie zbadanymi) równowag fazowych w trójskładnikowych układach tlenkowych doskonale wpisuje się w nurt najnowszych badań w zakresie chemii i technologii otrzymywania nowych funkcjonalnych materiałów tlenkowych.

### **Cel i zakres rozprawy**

Celem pracy było otrzymywanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych nowych tlenkowych materiałów trójskładnikowych -  $V_2O_5$ -NiO- $In_2O_3$ , (do tej pory nie zbadanego) oraz  $V_2O_5$ -SrO- $In_2O_3$ , na temat którego są niewystarczające dane literaturowe.

Do charakteryzowania otrzymywanych przez siebie materiałów Doktorantka zastosowała takie techniki badawcze, jak XRD, DTA-TG, IR, SEM/EDX i UV-Vis-DR oraz EPR.

### **Strona edytorska rozprawy**

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej liczy 149 stron i odnosi się aż do 264 pozycji literatury. Literatura pochodzi przeważnie z ostatnich lat, co świadczy o

aktualności wybranej tematyki badawczej. Część literaturowa liczy 48 stron, czyli około 1/3 rozprawy, i takie proporcje studiów literaturowych do eksperymentalnych można uznać za odpowiednie.

Tytuł rozprawy mógłby być mniej skomplikowany, wystarczyłoby „Synteza i właściwości fizykochemiczne układów potrójnych ...” Co do możliwości aplikacyjnych, to nie ma ich w pracy aż tyle, żeby je umieszczać w tytule. Ponadto, trudno mówić o „właściwościach aplikacyjnych faz”, bo jeżeli w danym układzie w ciele stałym są różne fazy, to przecież do danej aplikacji stosuje się cały układ jako taki, a nie jego poszczególne fazy.

W rozprawie zamieszczono 69 rysunków i 18 tabel. Praca charakteryzuje się staranną edycją. Rysunki i zdjęcia zamieszczone w pracy są dobrej jakości i przeważnie ilustrują wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę. W pracy zdarzają się nieliczne błędy literowe i problemy z odmianą nazwisk obcych autorów, np.:

str.17 – Brown’a i Calvo’a – a powinno być Browna i Calvo

str. 22 – zdaniem Solov’eva – a powinno być Solov’ovej

str. 21 – Solov’eva wykazał – powinno być - wykazała

Rys.15 – wg Mesikova - powinno być Mesikovej

Autorka posługuje się w pracy wzorami sumarycznymi otrzymywanych przez siebie związków, zamiast wyodrębnić w zapisie kation wanadanowy ( $\text{VO}_4^{3-}$ ). Zapis w postaci wzoru sumarycznego nie jest błędny, ale może utrudnić mniej doświadczonemu czytelnikowi (np. studentowi) zorientowanie się, że ma do czynienia z wanadanami.

### **Strona merytoryczna rozprawy**

Autorka rozpoczyna część literaturową pracy od analizy doniesień na temat układów dwuskładnikowych składających się na trójskładnikowe układy tlenków będące przedmiotem rozprawy, a następnie przechodzi do układów trójskładnikowych. Tlenki metali składające się na interesujące Doktorantkę układy są dobrze poznane, jeżeli chodzi o podstawowe właściwości fizykochemiczne i strukturę, to samo dotyczy układów dwuskładnikowych złożonych z tych tlenków. Natomiast układ trójskładnikowy  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--NiO--In}_2\text{O}_3$  nie był dotychczas badany z punktu widzenia równowag fazowych ustalających się w tym układzie w atmosferze powietrza ani reakcji w fazie stałej zachodzących pomiędzy tlenkami wanadu, niklu i indu. Z kolei informacje literaturowe na temat drugiego z układów będących przedmiotem badań w rozprawie, w którym tlenek niklu zastąpiono tlenkiem strontu, są dalece niewystarczające.

Część literaturowa pracy kończy się krótkim podsumowaniem, z którego wynika główny cel pracy, czyli zbadanie produktów reakcji zachodzących w tych układach w stanie stałym w atmosferze powietrza, po to, żeby ustalić, czy układach tych tworzą się nowe,

nieznane wcześniej związki lub/i fazy typu roztworów stałych oraz wyznaczyć równowagi fazowe.

Autorka rozpoczyna część eksperymentalną pracy od opisu metodyki badawczej, podany jest tu wykaz stosowanych w pracy odczynników chemicznych i stosowanych metod badawczych. Adekwatnie do postawionych w pracy celów badawczych, podstawowe metody eksperymentalne stosowane w pracy to: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego oraz różnicowa analiza termiczna połączona z termogravimetrią. Doktorantka stosowała jako metody uzupełniające również spektroskopię w podczerwieni, elektronową mikroskopię skaningową połączoną z ilościową analizą rentgenowską oraz spektroskopię w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego z rozpraszaniem dyfuzyjnym. Niektóre z otrzymywanych w pracy materiałów były ponadto badane pod względem właściwości magnetycznych (przy użyciu magnetometrii stałoprądowej oraz elektronowego rezonansu paramagnetycznego), lub pod względem przewodnictwa elektrycznego, czy właściwości katalitycznych.

Doktorantka prowadziła badania nie tylko w macierzystej Katedrze, ale również w innych jednostkach badawczych, np. w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT, Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu, w Instytucie Fizyki, Wydziału Fizyki, Matematyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego, w Zakładzie Fizyki Krysztalów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Umożliwiło to Doktorantce zdobycie różnorodnych doświadczeń, a zarazem świadczy to o umiejętności współpracy Pani Agnieszki Paczeńskiej z innymi środowiskami, bardzo dzisiaj cenionej przez pracodawców.

Doktorantka rozpoczęła pracę od badań wstępnych, w celu stwierdzenia, jakie reakcje w stanie stałym zachodzą pomiędzy składnikami układów i jakie związki i/lub fazy tworzą się w wybranych układach tlenków. W wyniku tych badań dobrała warunki preparatyki, w jakich możliwe było otrzymanie jednofazowych próbek oraz próbek w stanie równowagi.

Doktorantka ustaliła, że w układzie  $V_2O_5-NiO-In_2O_3$  tworzy się jeden związek o sumarycznym wzorze  $Ni_2InVO_6$ , a w układzie  $V_2O_5-SrO-In_2O_3$  – nieznany dotychczas związek o wzorze sumarycznym  $Sr_2InV_3O_{11}$  oraz znany tylko w ograniczonym zakresie  $Sr_{9+1,5x}In_{1-x}V_7O_{28}$ .  $Ni_2InVO_6$  krystalizuje w układzie rombowym, a  $Sr_2InV_3O_{11}$  - w układzie trójskośnym. Doktorantka obliczyła parametry ich komórek elementarnych oraz gęstość rentgenowską, która dobrze zgadzała się z gęstością zmierzoną przy użyciu ultrapiķnometru gazowego. Ustaliła ponadto stabilność termiczną otrzymanych związków oraz parametry

określające ich barwę.  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6$  topi się w temperaturze  $1330 \pm 5^\circ\text{C}$ , a  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  w  $940 \pm 5^\circ\text{C}$ . Oba związki topią się inkongruentnie z wydzieleniem stałego  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Opisując zdjęcia SEM otrzymanych przez siebie materiałów Autorka pisze o "kryształach" (rys. 30, 32, 41, 51, 53 i 61) oraz o kształcie i rozmiarach kryształitów, podczas gdy skala na tych obrazach jest mikrometryczna, a obserwowane obiekty są wielkości co najmniej kilku mikrometrów. Należałoby w takim razie mówić o ziarnach, czy aglomeratach, a nie o kryształach czy kryształitach.

Ponieważ  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  jest półprzewodnikiem, a  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6$  ma właściwości magnetyczne, Doktorantka przeprowadziła dodatkowo wstępne badania takich właściwości. Badano również właściwości katalityczne w reakcji utleniania metanolu do formaldehydu, gdzie aktywność badanych układów okazała się niezbyt wysoka.

Wymienione powyżej badania dodatkowe są jak gdyby nadmiarowe w stosunku do całej pracy i ich przeprowadzenie nie było konieczne, ponieważ samo dokładne zbadanie dwóch trójskładnikowych układów i określenie powstających w nich związków wnosi dostatecznie duży element nowości do wiedzy w tym zakresie. Prowadząc dodatkowe badania wstępne różnych właściwości aplikacyjnych Doktorantka chciała zapewne w ten sposób podkreślić technologiczny charakter pracy, ale już samo zdefiniowanie warunków otrzymywania nowych związków stanowi zagadnienie technologiczne.

W związku z tymi badaniami dodatkowymi pojawia się w rozprawie trochę niespodziewanie kwestia domieszkowania żelazem, o czym nie ma mowy w części literaturowej, związki żelaza nie są też wymienione na początku części eksperymentalnej wśród odczynników wymienionych jako używane w pracy. Badano roztwór stały w układzie  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6\text{-Ni}_2\text{FeVO}_6$ , zakładając, że ze względu na zbliżone wartości promieni jonowych  $\text{In}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  otrzyma się roztwór substytucyjny o wzorze  $\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_6$ . (rozdział 4.3). Dopiero w tym rozdziale części eksperymentalnej pojawia się analiza doniesień literaturowych na temat takiego układu oraz opisany jest jego sposób preparatyki, co nieco zaburza dotychczasową doskonałą strukturę logiczną rozprawy.

Ponadto, wbrew temu, co zakłada Autorka, różnica promieni jonowych  $\text{Fe}^{3+}$  (0,064 nm) i  $\text{In}^{3+}$  (0,081 nm) nie jest nieznaczna, bo wynosi 21%, nie należałoby się więc spodziewać utworzenia roztworu stałego ciągłego w całym zakresie stężeń. Z przeprowadzonych przez Doktorantkę badań wynika jednak, że otrzymała roztwór stały ciągły w całym zakresie stężeń ( $0 < x < 1$ ). Jak zatem wytłumaczyć takie odstępstwo od reguły Hume'a-Rothery'ego?

Doktorantka stwierdza ponadto, że trwałość termiczna tworzącego się roztworu stałego maleje wraz ze wzrostem wartości  $x$  we wzorze  $\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_6$ , co pozostaje w dobrej zgodności z prawem Vegarda. Tymczasem prawo Vegarda nie dotyczy trwałości termicznej, mówi tylko, że stała sieci krystalicznej roztworu stałego dwuskładnikowego

zmienia się proporcjonalnie do udziałów tworzących ją składników. Zmiana innych właściwości może być natomiast pochodną zmian parametrów sieci.

Powyższe uwagi mają charakter jedynie terminologiczny lub polemiczny i nie wpływają w najmniejszym stopniu na ocenę pracy, która jest bardzo wysoka.

### **Ocena końcowa**

W pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej przedstawiono interesujące wyniki eksperymentalne, opisane w logiczny i przejrzysty sposób. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i przeprowadzania doświadczeń, stosując przy tym odpowiednio dobrane techniki badawcze i nawiązując współpracę z innymi ośrodkami naukowymi. Autorka w pełni zrealizowała cel pracy, wytwarzając i charakteryzując nowe trójskładnikowe układy tlenkowe na bazie tlenków wanadu i indu, z dodatkiem trzeciego składnika – tlenku niklu lub strontu.

W związku z tym oceniam pracę doktorską Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej bardzo dobrze, a za jej największy walor uważam zdecydowanie pionierski charakter, ponieważ pierwszy z wymienionych układów nie został do tej pory opisany, a drugi z nich został dotychczas zbadany tylko fragmentarycznie.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Agnieszkę Pacześną spełnia w mojej opinii wymogi ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, wnioskuję zatem do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Narkiewicz

