

### RECENZJA 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)”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Pacześnej wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Elżbiety Filipek dotyczy badań faz tworzących się w dwóch trójskładnikowych układach tlenków:  $V_2O_5$ –NiO– $In_2O_3$  i  $V_2O_5$ –SrO– $In_2O_3$ . Inspiracją podjętych badań były informacje literaturowe wskazujące na interesujące właściwości fizykochemiczne (elektryczne, magnetyczne, katalityczne) oraz aplikacyjne tlenków  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ , NiO i SrO i znanych wanadanów(V) indu, niklu i strontu, a także oczekiwania, że nowe odkryte fazy tworzące się w wybranych do badań układach potrójnych tlenków będą również charakteryzowały się ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi. Zbadanie równowag fazowych w układach  $V_2O_5$ –NiO– $In_2O_3$  i  $V_2O_5$ –SrO– $In_2O_3$  i wykorzystanie uzyskanej o nich wiedzy do otrzymania i wszechstronnego scharakteryzowania wcześniej nieznanymi faz z tych układów uzasadnia aspekt nie tylko naukowy, ale również aplikacyjny. Umożliwia również poznanie ich stabilności termicznej i stężeniowego zakresu istnienia, co jest konieczne dla zrozumienia i kontrolowania właściwości tych związków jako materiałów aplikacyjnych w technologiach materiałowych.

W swojej pracy doktorskiej Pani Agnieszka Pacześna podjęła się zweryfikowania istniejących oraz wyznaczenia brakujących właściwości fizykochemicznych faz tworzących się w stanie stałym w układach  $V_2O_5$ –NiO– $In_2O_3$  i  $V_2O_5$ –SrO– $In_2O_3$ . Badania obejmowały:

- zbadanie wzajemnej reaktywności tlenku wanadu(V)  $V_2O_5$  z  $In_2O_3$  i NiO oraz z  $In_2O_3$  i SrO w stanie stałym w atmosferze powietrza w całym przedziale stężeń składników,
- wyznaczenie równowag fazowych na przekrojach w potrójnych układach tlenków oraz określenie zakresu temperaturowego i stężeniowego współistnienia odkrytych związków i faz w stanie stałym w atmosferze powietrza,
- ustalenie rzeczywistych przekrojów pseudobinarych oraz cząstkowych układów potrójnych w układach  $V_2O_5$ – $In_2O_3$ –NiO i  $V_2O_5$ – $In_2O_3$ –SrO w obszarze subsolidusowym,
- ustalenie optymalnych warunków syntezy związków i faz tworzących się w badanych układach potrójnych, ich stabilności termicznej, podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz danych krystalograficznych,
- ustalenie pożądanych z technologicznego punktu widzenia właściwości nowych związków i faz oraz wstępne zbadanie ich właściwości optycznych, magnetycznych, elektrycznych czy katalitycznych.

Oceniana praca liczy 149 stron i obejmuje: wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, wstęp, część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną (zawierającą metodykę oraz opis wykonanych badań), podsumowanie wyników badań i wnioski, spis rysunków, spis literatury (264 pozycji z uwzględnieniem artykułów, książek, literatury patentowej a także abstraktów z konferencji naukowych), streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego autorki. Do pracy Doktorantka dołączyła płytę DVD zawierającą jej pracę doktorską w postaci pliku \*.pdf.

W części literaturowej rozprawy (39 strony) Doktorantka przedstawiła stan wiedzy na temat tlenków metali  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ ,  $MO$  ( $M = Ni, Sr$ ) i dwuskładnikowych układów tlenkowych:  $V_2O_5-NiO$ ,  $V_2O_5-In_2O_3$ ,  $NiO-In_2O_3$ ,  $V_2O_5-SrO$ ,  $SrO-In_2O_3$ . Przegląd literatury wykazał, że układ  $V_2O_5-In_2O_3-NiO$  nie był wcześniej w ogóle badany, natomiast znane są jego układy boczne:  $V_2O_5-NiO$ ,  $V_2O_5-In_2O_3$  i  $NiO-In_2O_3$ . Doktorantka oceniła, że zależności fazowe występujące w tych układach, mimo istniejących nielicznych rozbieżności, są wystarczające do podjęcia prac w układzie trójskładnikowym  $V_2O_5-In_2O_3-NiO$ . Drugi z układów tlenkowych,  $V_2O_5-In_2O_3-SrO$ , był badany wcześniej, ale częściowo. Dane literaturowe dotyczące tego układu informowały jedynie o tworzącej się w nim fazie o wzorze ogólnym  $Sr_{9+1,5x}In_{1-x}V_7O_{28}$ . Dlatego badania układu potrójnego  $V_2O_5-In_2O_3-SrO$  musiały zostać poprzedzone pracami ustalającymi rodzaj i stabilność termiczną związków/faz tworzących się w dwuskładnikowych układach bocznych tlenków. W tej części rozprawy Autorka zamieściła, według mnie niepotrzebnie, zbyt szczegółową charakterystykę  $SrCO_3$  jako prekursora  $SrO$ . Bez uszczerbku dla pracy można ją skrócić. Z kolei informacje literaturowe dotyczące  $Ni_2FeVO_6$  zostały umieszczone zamiast w części literaturowej - w części doświadczalnej pracy.

Cel i zakres pracy został przedstawiony zwięźle i precyzyjnie.

Realizacja zaplanowanych zadań (zależności fazowych w obszarze subsolidusu, określenia podstawowych właściwości fizykochemicznych i strukturalnych otrzymanych faz) wymagała stosowania wielu technik badawczych. Do podstawowych, które Doktorantka stosowała i wykonywała w macierzystej jednostce, należały różnicowa analiza termiczna z termogravimetrią (DTA-TG) i proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD). Metodami badawczymi uzupełniającymi były natomiast: spektroskopia w podczerwieni (IR) i spektroskopia w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego z dyfuzyjnym rozpraszaniem UV-vis-DRS, elektronowa mikroskopia skaningowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM/EDX). Dla niektórych otrzymanych faz (związki potrójne) wykonała badania magnetyczne (metodą magnetometrii stałoprądowej oraz elektronowego rezonansu paramagnetycznego, EPR), pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz testy katalityczne. Takie szerokie spektrum zastosowanych technik badawczych pozwolił Doktorantce ustalić przekroje w obszarze subsolidusowym i cząstkowe układy potrójne w obu tlenkowych układach potrójnych, poprawnie scharakteryzować otrzymane fazy i określić warunki ich syntezy.

Do najważniejszych wyników uzyskanych przez Autorkę należy zaliczyć:

- ustalenie temperaturowego i stężeniowego zakresu istnienia faz w równowadze w stanie stałym, wyznaczenie równowag fazowych i skonstruowanie diagramów fazowych 2 przekrojów ( $InVO_4-NiO$  oraz  $Sr_2V_2O_7-InVO_4$ ), w obszarze subsolidusowym w atmosferze powietrza
- otrzymanie dwóch nowych nieznanych dotychczas podwójnych wanadanów(V)  $Ni_2InVO_6$ ,  $Sr_2InV_3O_{11}$
- zbadanie stabilności termicznej związków tworzących się w zbadanych układach, opracowanie wszechstronnej charakterystyki fizykochemicznej  $Ni_2InVO_6$ ,  $Sr_2InV_3O_{11}$ ,  $Sr_3InV_7O_{28}$  i roztworu stałego ciągłego  $Ni_2In_{1-x}Fe_xVO_6$  oraz wstępne ustalenie ich właściwości katalitycznych, elektrycznych, optycznych czy magnetycznych
- zaproponowanie optymalnych warunków otrzymywania fazowo czystych nowych wanadanów(V),  $Ni_2InVO_6$  i  $Sr_2InV_3O_{11}$
- ustalenie głównych przekrojów pseudobinarych i skonstruowanie cząstkowych układów potrójnych współistnienia faz w równowadze w układach tlenkowych:  $V_2O_5-In_2O_3-NiO$  i  $V_2O_5-In_2O_3-SrO$  w obszarze subsolidusowym

Praca pod względem merytorycznym i redakcyjnym jest napisana poprawnie i starannie, niemniej w niektórych miejscach napotkałam elementy nasuwające pytania. Ich waga jest zróżnicowana i najczęściej mają charakter dyskusyjny. Doktorantka nie ustrzegła się także błędów terminologicznych lub sformułowań kolokwialnych czy skrótów myślowych, które utrudniają zrozumienie tekstu. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na następujące:

### polemiczne:

- Zdanie (s. 58): „Diagramy fazowe układów  $\text{InVO}_4\text{-NiO}$  i  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-InVO}_4$ , będących przekrojami układów trójskładnikowych  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-In}_2\text{O}_3\text{-MO}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Sr}$ ), stanowiły podstawę wyboru składów próbek do badań równowag fazowych ustalających się w całym zakresie stężeń składników układów potrójnych.” budzi wątpliwości. Układ  $\text{InVO}_4\text{-NiO}$  można uważać za rzeczywisty układ pseudobinarny w obszarze subsolidusu tylko w niewielkim zakresie składów (powyżej 66.7% NiO); w pozostałym jest wielofazowy.
- Stwierdzenie (s. 69):  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6$  topi się inkongruentnie wg reakcji:  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6 \leftrightarrow \text{In}_2\text{O}_3 + \text{ciecz}$ . (podobna uwaga dotyczy przekroju  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-InVO}_4$  zawierającego związek pośredni  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$ , który według Doktorantki topi się inkongruentnie a produktem reakcji perytektycznej jest także  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). W reakcji perytektycznej zachodzącej (podczas ogrzewania) w układzie binarnym tworzy się ciecz (bogata w jeden składnik układu) oraz drugi ze związków brzegowych tego układu. Moim zdaniem zmianę składu obu związków ( $\text{Ni}_2\text{InVO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$ ) po stopieniu należy traktować jako wynik różnych reakcji chemicznych prowadzących do daleko idącej zmiany ich składu chemicznego z utworzeniem  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Wymaga to jednak zbadania równowag fazowych także w fazie ciekłej, co wykracza poza zakres pracy.
- Sformułowanie „wyznaczenia temperatur topnienia układów cząstkowych” (s. 80) jest wysoce nieprecyzyjne, gdyż temperatury topnienia będą różne w zależności od składu.
- Informowanie o eutektyku czy perytektyku potrójnym tworzącym się w układzie potrójnym cząstkowym jest zdecydowanie na wyrost (s. 82). Takie reakcje zachodzą z udziałem cieczy w stałych temperaturach (punkty inwariantne) z utworzeniem trzech (eutektyk potrójny) lub dwóch (perytektyk potrójny) faz stałych o odmiennym składzie. Układ należałoby zbadać w zdecydowanie większym zakresie temperatur, z udziałem fazy ciekłej, z której mogą one krystalizować.
- s. 85: Na krzywych DTA próbek z układu  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6\text{-Ni}_2\text{FeVO}_6$ , którego składniki tworzą roztwór stały ciągły  $\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_6$  został zarejestrowany tylko jeden efekt termiczny. Przy zakresie pomiarowym do  $1400^\circ\text{C}$  na krzywych DTA powinny być widoczne 2 efekty termiczne (początek i koniec istnienia obszaru dwufazowego L+ss).
- Sformułowanie (s. 86): „trwałość termiczna tworzącego się roztworu stałego maleje wraz ze wzrostem wartości x w fazie w ogólnym wzorze  $\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_6$ , co pozostaje w dobrej zgodności z prawem Vegarda” jest bardzo dużym skrótem myślowym. Prawo Vegarda (Vagard's law) mówi, że zmiana parametrów sieciowych komórki elementarnej roztworu stałego jest w przybliżeniu funkcją liniową jego składu chemicznego. Ponadto korzystniejsze byłoby podanie zależności stałych sieciowych czy objętości komórki elementarnej (choć tu jest podany wykres zależności gęstości od składu) od składu w postaci wykresu (zamiast Tab. 9). Powinny być również podane promienie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{In}^{3+}$  a także  $\text{Ni}^{2+}$ . Różnica promieni jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{In}^{3+}$  jest dość znaczna (64 pm dla  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $r=81$  pm dla  $\text{In}^{3+}$ ), większa niż 15%, co zgodnie z regułą Hume'a-Rothery'ego nie uzasadnia tworzenia roztworu stałego ciągłego.
- Jak dużą niepewnością pomiarową jest obarczone wyznaczenie przerwy energetycznej  $E_g$  na podstawie widm UV-VIS-DRS? Szczególnie dotyczy to  $\text{Ni}_2\text{InVO}_6$ , dla którego wykres  $K/M = f(E)$  jest krzywą 'płaską'. Jak w tej sytuacji można narysować styczną i wyznaczyć  $E_g$ . W pracy ze współautorstwem Doktorantki (Thermochemica Acta, 2015r.) podano inną wartość  $E_g$  (1,92 eV, tu: 1,78eV). Widma powinny być zaprezentowane w zakresie UV-vis (200-800nm) a na rys. 45, 56 naniesione styczne (wyznaczające  $E_g$ ).
- Testowe badania katalityczne (s. 93-94) wykazały niską aktywność katalityczną badanych faz. Czy były czynione próby otrzymania tych faz metodami pozwalającymi uzyskać materiał o lepszych właściwościach katalitycznych - większej powierzchni właściwej, ziarnach w skali nanometrycznej, większej porowatości, posiadających centra aktywne?
- s.123: szkoda, że badań elektrycznych nie wykonano dla  $\text{Sr}_9\text{InV}_7\text{O}_{28}$ ; pozwoliłoby to na porównanie z badaniami UV-vis-DRS i wykazanie, że jest półprzewodnikiem.

### inne:

- Nietypowy sposób zapisu wzorów ortowanadanów, np.  $Sr_3V_2O_8$ ,  $Sr_9InV_7O_{28}$  zamiast:  $Sr_3(VO_4)_2$   $Sr_9In(VO_4)_7$  czy metawanadanów (np.  $NiV_2O_6$ ) jest stosowany w publikacjach pracowników naukowych z grupy prof. Elżbiety Filippek oraz w tej pracy. Jak wytłumaczyć taki sposób zapisu wzorów typowych dla tych związków? Nie uzasadnia tego budowa strukturalna wanadanów.
- W indeksowaniu proszków najbardziej istotne jest kryterium  $M_{20}$  zdefiniowane przez P.M. de Wolff (1968) oraz  $F_N$  podane przez Smith i Snyder (1979). W tekście brak wyjaśnienia sposobu zapisu kryterium jakości F.M. (ang. figure-of-merit test). Proszę o wyjaśnienie (niezbędnego dla niespecjalistów) zapisu współczynnika jakości wskazującego poprawność wyboru układu krystalograficznego i stałych sieciowych komórki elementarnej, np.  $F(12) = 52,55 (0,0069.33)$ .
- Jak należy rozumieć określenie: „liczba faz spełnia regułę faz Gibbsa, rozszerzoną o prawo sąsiadujących obszarów fazowych” (s.58)
- Doktorantka wykazuje jako pozycje literaturowe abstrakty z konferencji (pozycje 212-219, 221, 223-228, 249, 251, 264). W mojej ocenie jest to zbędne, gdyż czytający rzadko ma dostęp do takich źródeł (chyba, że uczestniczył w danej konferencji).

#### uwagi dotyczące wyrażen kolokwialnych oraz skrótów myślowych:

- s. 11 i in.: poliedry wanadu  $VO_5$ ; kwadratowe piramidy  $VO_5$  tlenowych poliedrów  $NiO_6$ ,  $VO_6$  i  $VO_4$  (kalka z j. ang.: polyhedron; poprawnie: wielościany);  $InVO_4$  - polimorf rombowy
- s. 20: metoda roztworowa
- s. 48: metawanadan niklu ‘wykazuje’ wysokociśnieniową odmianę polimorficzną (lepiej: posiada), s. 53: ‘argon służący do pomiarów gęstości’ (raczej piknometr)
- s. 56: 100 kilohercowa modulacja pola
- s. 61 tab.1, pierwszy wiersz powinno być  $Ni_3In_4V_6O_{24}$
- stosowane błędne sformułowania: kryształy czy krystality; mikrofotografie SEM pokazują morfologię/mikrostrukturę (ziarna a nie kryształy czy krystality)
- s. 71, na rys.33c brak jest pasma  $898cm^{-1}$ , którego obecność w widmie IR doktorantka wyjaśnia (zanieczyszczenie od  $InVO_4$ )
- opis osi rzędnych na wielu rysunkach: jednostką transmitancji, intensywności w widmie XRD, różnicy temperatury na krzywych DTA nie jest [a.u.] (to z j. ang.: arbitrary unit);  $\Delta m$  [%] (rys. 27)
- s. 77 niezręczne sformułowanie: „nie jest układem, lecz stanowi przekrój”; przekrój także może być układem pseudobinarnym.
- rys. 44: na osi odciętych to nie liczba falowa a długość fali
- s. 97 „absorpcja reagentów na powierzchni”?
- s. 122, 123, rys. 66: termosita /siła termoelektromotoryczna/; konstytuuje – lepiej: tworzy

Zauważone przeze mnie nieścisłości i niedociągnięcia oraz uwagi wyrażone w recenzji nie pomniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Uważam, że zawiera ona wiele wartościowych i oryginalnych wyników, prezentuje wysoki poziom naukowy. W realizacji pracy Doktorantka wykazała, że jest doświadczonym badaczem umiejącym prowadzić badania przy pomocy różnych metod badawczych oraz właściwie interpretować uzyskane wyniki.

Dorobek naukowy mgr inż. Agnieszki Pacześnej stanowi współautorstwo 6 publikacji w czasopismach indeksowanych w bazie JCR, 2 artykułów w recenzowanych monografiach wieloautorskich, 2 patentów, 1 zgłoszenia patentowego, 2 prac wysłanych do redakcji a także 24 wystąpień konferencyjnych. Świadczy to o rzetelnym prowadzeniu badań, ich aktualności oraz dużej aktywności naukowej mgr inż. Agnieszki Pacześnej.

#### **PODSUMOWANIE**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej jest pracą obszerną i dojrzałą. Prezentowane w niej wyniki dają pełniejszy obraz właściwości badanych układów tlenkowych w obszarze subsolidusowym, co w konsekwencji przyczynia się do lepszego zrozumienia właściwości fizykochemicznych, w tym stabilności termicznej i możliwości aplikacyjnych, tworzących się w nich faz.

Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, zastosowała cały szereg wzajemnie uzupełniających się metod badawczych i osiągnęła założony cel badań. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Pacześnej „Synteza i właściwości fizykochemiczne oraz możliwości aplikacyjne faz w układach tlenków  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ ,  $MO$  ( $M = Ni, Sr$ )” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z 2003 roku, Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Pacześnej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i wnioskuję o wyróżnienie Jej pracy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Irene Kuryńska".