

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski  
Uniwersytet Śląski  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Chemii  
Katowice

Katowice, 2.09.2022r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr inż. Beaty Salamon-Baran**  
**pt. "Właściwości termodynamiczne układów**  
**podwójnych  $\text{LnBr}_3 - \text{TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )"**

Rozprawa doktorska mgr inż. Beaty Salamon-Baran zatytułowana „Właściwości termodynamiczne układów podwójnych  $\text{LnBr}_3 - \text{TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )” została zrealizowana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Ireny Szczygieł. Promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim była Pani dr hab. inż. Aleksandra Pelczarska prof. Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

Problematyka poruszona w pracy doktorskiej dotyczy związków lantanowców, które ze względu na rosnące zastosowania w nowoczesnych technologiach cywilnych oraz militarnych, nabierają obecnie znaczenia strategicznego. Znane jest wykorzystanie lantanowców w bioobrazowaniu, w diagnostyce medycznej, w elektronice, optoelektronice oraz przemyśle wojskowym. Szczególnym potencjałem aplikacyjnym charakteryzują się halogenki lantanowców, które w połączeniu z litowcami tworzą szeroką grupę związków podwójnych w fazie stałej oraz kompleksów w fazie ciekłej. Intensywny rozwój technologiczny wymaga jednak ciągłego doskonalenia właściwości istniejących materiałów oraz poszukiwania nowych. Potencjalne możliwości aplikacyjne stopów soli lantanowców i litowców skierowały zainteresowania naukowe Doktorantki w kierunku poszukiwań nowych halogenkowych związków lantanowców, a dokładnie związków talu. Doniesienia literaturowe potwierdzają bardzo dobre właściwości scyntylacyjne związku  $\text{Tl}_2\text{LaBr}_5$  domieszkowanego cerem i możliwość jego wykorzystania w obrazowaniu medycznym. Autorka zwróciła uwagę na brak w literaturze systematycznych badań podstawowych właściwości termodynamicznych tych halogenków. Badanie właściwości fizykochemicznych, na przykład optycznych, bez uwzględnienia właściwości termodynamicznych, może być źródłem problemów

interpretacyjnych, wynikających z ograniczonej trwałości termicznej faz, czy też ich reaktywności w wysokiej temperaturze. Rozprawa może zatem stanowić uzupełnienie tych interesujących zagadnień.

Praca doktorska obejmuje łącznie 213 stron. Zasadniczy tekst zajmuje 197 stron. Kolejne 9 stron to wykaz literatury, a ostatnie 5 stron przedstawia wykaz dorobku naukowego Doktorantki; publikacji i wystąpień konferencyjnych. Z formalnego punktu widzenia praca doktorska ma klasyczny układ. Została podzielona na 10 głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Zawiera 141 rysunków oraz 38 tabel. Wykaz cytowanej literatury obejmuje 106 pozycji literaturowych. Pracę rozpoczyna wykaz ważniejszych symboli, oznaczeń i skrótów. Kolejny rozdział przedstawia wprowadzenie teoretyczne, motywację Autorki do podjęcia przedstawionej tematyki, omówienie właściwości fizykochemicznych  $\text{LnBr}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ),  $\text{MBr}$  ( $\text{M} = \text{Li-Cs, Tl}$ ), omówienie metod otrzymywania bezwodnych bromków lantanowców, różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz metodyki badania ciepła molowego z zastosowaniem tej metody. W kolejnym rozdziale został przedstawiony cel i zakres pracy doktorskiej. Część eksperymentalna opisana w rozdziałach od 4 do 8 obejmuje ponad 172 strony tekstu. W części tej znajduje się opis otrzymywania bezwodnych  $\text{LnBr}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ), analizy chemicznej bromków lantanowców, pomiarów DSC stopów soli z układów  $\text{LnBr}_3 - \text{TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) oraz pomiarów ciepła molowego kongruentnych związków z tego układu. W rozdziale 5 przedstawiono wyniki eksperymentalne; wyznaczone diagramy fazowe podwójnych układów i charakterystykę termodynamiczną otrzymanych związków  $\text{Tl}_2\text{LnBr}_5$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ). Kolejny rozdział koncentruje się na metodach obliczeniowych – CALPHAD. Omówiona została procedura obliczeń metodą CALPHAD, modele, natura fazy ciekłej oraz optymalizacje podwójnych układów. W rozdziale 7 omówiono właściwości termodynamiczne układów  $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ,  $\text{M} = \text{Li-Cs, Tl}$ ); właściwości termodynamiczne fazy ciekłej i stałej w powyższych układach. Końcowy rozdział 8 zawiera krótkie podsumowanie części eksperymentalnej. Rozdział 9 obejmuje wykaz literatury, a w kończącym pracę rozdziale 10 przedstawiony został dorobek Autorki.

W jednym z początkowych rozdziałów (3) pracy doktorskiej został przedstawiony cel naukowy oraz szczegółowy zakres badań. Głównym celem dysertacji było przedstawienie spójnego opisu termodynamicznego serii układów bromków czterech pierwszych lantanowców ( $\text{La-Nd}$ ) z bromkiem talu. Zakres prac eksperymentalnych obejmował syntezę bezwodnych bromków lantanowców(III) ( $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{CeBr}_3$ ,  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$ ), wyznaczenie diagramów fazowych podwójnych układów  $\text{LaBr}_3\text{-TlBr}$  i  $\text{CeBr}_3\text{-TlBr}$  oraz weryfikację równowag fazowych w układach podwójnych  $\text{PrBr}_3\text{-TlBr}$  i  $\text{NdBr}_3\text{-TlBr}$  z wykorzystaniem

różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Kolejnym krokiem było wyznaczenie właściwości termodynamicznych takich jak: temperatura topnienia, temperatura przemian fazowych, zależność ciepła molowego od temperatury dla związków podwójnych występujących w badanych układach ( $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ). Otrzymane diagramy fazowe poddano optymalizacji z wykorzystaniem metody CALPHAD. Obliczono następnie zależności entropii i entalpii mieszania od składu w badanych układach ( $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) z zastosowaniem wymienionej metody obliczeniowej. Metodę tą wykorzystano również do optymalizacji diagramów fazowych  $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ,  $\text{M} = \text{Li-Cs}$ ). Dokonano także porównania właściwości termodynamicznych układów  $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$  oraz  $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ,  $\text{M} = \text{Li-Cs}$ ).

Ważnym etapem badań było otrzymanie bezwodnych bromków lantanowców metodami mokrymi, a następnie ich osuszenie i oczyszczenie. Czyste bromki poddano kolejnym badaniom. Dla sprawdzenia czystości bromków lantanowców Doktorantka zastosowała ilościowe analizy chemiczne; metodą argentometryczną (Mohra) oznaczyła zawartość jonów bromkowych  $\text{Br}^-$ , zaś metodą kompleksometryczną zawartość jonów lantanowców  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Nd}^{3+}$ . Metodę DSC wykorzystano do pomiarów ciepła molowego związków topiących się kongruentnie z układów  $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ). Na podstawie wyników pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej skonstruowano diagramy fazowe podwójnych układów  $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$  w pełnym zakresie składów. W oparciu o zarejestrowane termogramy 27 próbek został skonstruowany nieznany dotąd diagram fazowy podwójnego układu  $\text{LaBr}_3\text{-TlBr}$ , podobnie jak w przypadku podwójnego układu  $\text{CeBr}_3\text{-TlBr}$   $\text{PrBr}_3\text{-TlBr}$  oraz  $\text{NdBr}_3\text{-TlBr}$ . Dla układów  $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$  badania potwierdziły obecność czterech związków topiących się kongruentnie. Potwierdzono także znane zjawisko zmiany własności termodynamicznych w układach halogenków lantanowców(III) z halogenkami metali alkalicznych związane z położeniem  $\text{Ln(III)}$  w szeregu lantanowców. Dla wszystkich kongruentnie topiących się związków występujących w badanych układach binarnych wyznaczona została zależność ciepła molowego od temperatury  $C_{p,m}(T)$  tzw. metodą krokową. Otrzymane rezultaty wskazują na stabilność badanych związków w całym zakresie temperatury ich istnienia. Nie stwierdzono także żadnej przemiany fazowej tych związków w badanym zakresie temperaturowym. Otrzymane za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej dane posłużyły następnie Doktorantce do przeprowadzenia optymalizacji diagramów fazowych metodą obliczeniową CALPHAD, wykorzystującej wszystkie dostępne dane doświadczalne i teoretyczne do optymalizacji funkcji energii Gibbsa dla każdej fazy występującej w danym układzie. W efekcie otrzymuje się sprzężony diagram fazowy,

stanowiący pełny obraz matematyczny wszystkich danych termodynamicznych danego układu. Bardzo ważnym etapem jest modelowanie termodynamiczne oparte na wyborze odpowiedniego modelu, który ma istotny wpływ na wyniki obliczeń. Głównym kryterium doboru modelu jest natura i własności modelowanej fazy. Kolejne etapy optymalizacji diagramu fazowego mają złożony charakter, również pod względem obliczeniowym, dlatego optymalizacja diagramów wymagała z pewnością od Autorki pracy doświadczenia oraz dobrej znajomości oprogramowania.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy można zaliczyć:

1. Dokonanie termodynamicznego opisu serii układów bromków wybranych lantanowców z bromkiem talu.
2. Wyznaczenie nieznanych dotychczas układów równowagi fazowej bromku talu z bromkiem lantanu(III) i ceru(III).
3. Wykazanie, że temperatura i entalpia topnienia związków z układów  $\text{LnBr}_3\text{-TlBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ) topiących się kongruentnie zależy w sposób liniowy od promienia atomowego lantanowca(III). Odstępstwo od tej zależności wykazuje bromek neodymu(III), co jest wynikiem innej struktury krystalicznej.
4. Otrzymanie zależności entalpii i entropii mieszania od składu w fazie ciekłej.
5. Wykazanie, że względna trwałość związków pośrednich o stechiometrii  $\text{M}_3\text{LnBr}_6$  i  $\text{MLn}_2\text{Br}_7$  rośnie wraz z liczbą atomową lantanowca(III).

Strona edycyjna pracy doktorskiej mgr inż. Beaty Salamon-Baran nie budzi zastrzeżeń. Praca jest zredagowana starannie, a rysunki i tabele są opracowane przejrzysto i czytelnie. Jest napisana poprawnym językiem, chociaż Autorka nie uniknęła drobnych nieścisłości i błędów językowych. Niektóre uwagi i pytania dotyczące rozprawy wymieniam poniżej, co wynika z obowiązku recenzenta:

- Str. 38 pojawia się opis działania DSC. Nie widzę potrzeby omawiania w pracy doktorskiej działania kalorymetru, sposobu kalibracji (str. 39), definicji termogramu itp. (str. 41).
- Jak jest uzasadnienie syntezy bromków charakteryzujących się dużą toksycznością i higroskopijnością (np. bromek talu) z punktu widzenia potencjalnych zastosowań i zasad zielonej chemii.
- Brak wyjaśnienia i uzasadnienia dla porównywania wyników otrzymanych różnymi metodami, w różnych pracowniach badawczych, na różnej aparaturze, o różnej dokładności, obarczonych nieznanym błędem systematycznym itd. Jaki jest wobec tego sens analizy?

Jaka była motywacja wyboru lantanowców Ln(III) (gdzie Ln = La, Ce, Pr i Nd) do badań układów  $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$  (M= Li-Cs, Tl). Czy jest możliwe otrzymanie termicznie stabilnych układów zawierających Ln(III) z końca szeregu lantanowców (np. Er lub Tm). Interesujące byłoby porównanie właściwości tych układów zawierających Ln(III) z początku i końca szeregu lantanowców. Czy Doktorantka widzi możliwość zastosowania otrzymanych w ramach pracy doktorskiej układów w praktyce.

Wymienione drobne błędy i uchybienia nie zmieniają jednakże mojej ogólnej, pozytywnej oceny rozprawy.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Beaty Salamon-Baran spełnia wymagania i warunki art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017r. poz. 1789 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Naukowej Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Wojciech Piskorski*