

URSZULA DOMAŃSKA - ŻELAZNA

ADRES SŁUŻBOWY

Zakład Technologii Chemicznej i Elektrochemii
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
imienia Profesora Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa,
Phone: +48 22 56820 63, 605213136
E-mail: urszula.domanska-zelazna@ichp.pl

Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Salamon-Baran p.t.
„Właściwości termodynamiczne układów podwójnych $LnBr_3-TlBr$ ($Ln =$
 La, Ce, Pr, Nd)”.**

Praca doktorska Pani mgr inż. Beaty Salamon-Baran stanowi wycinek zakrojonych na szeroką skalę badań właściwości termodynamicznych diagramów fazowych podwójnych układów $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La-Nd$), prowadzonych pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ireny Szczygieł.

Celem recenzowanej pracy było zbadanie nowych halogenkowych związków lantanowców, w szczególności ze związkami talu zakładając, że związki podwójne halogenków lantanowców i halogenków talu będą miały, nowe, interesujące zastosowanie, np. w medycynie. Dane literaturowe w tej dziedzinie - diagramy fazowe były skąpe i wymagające poprawy. Zastosowano jednorodny i bardziej prawidłowy sposób modelowania fazy ciekłej w kontekście istnienia ciekłego asocjatu o sprecyzowanym składzie, którego obecność znacząco wpływa na właściwości termodynamiczne fazy ciekłej soli i fazy stałej. Do optymalizacji diagramów fazowych zastosowano metodą CALPHAD.

Praca miała na celu ujednoczenie danych literaturowych oraz zebranie obszernych, nowych, własnych wyników za pomocą optymalizacji metodą CALPHAD na podstawie danych eksperymentalnych własnych i literaturowych w układach podwójnych oraz dla czystych składników tworzących te układy.

W części pierwszej pracy doktorantka opisuje właściwości fizykochemiczne lantanowców $LnBr_3$ ($Ln = La-Nd$), energię jonizacji, elektroujemność, strukturę bromków lantanowców(III) ich higroskopijność i rozpuszczalność. W kolejnym rozdziale opisuje właściwości fizykochemiczne litowców MBr ($M = Li-Cs, Tl$). Jak poprzednio, przedstawiono barwę, energię jonizacji, strukturę, temperaturę topnienia itp. dla $LiBr$, $NaBr$ i KBr oraz $RbBr$, $CsBr$ i $TlBr$. W dalszej części pracy autorka opisuje syntezę bezwodnych bromków lantanowców(III), konieczną ze względu na cenę kupnych i ich zbyt małą czystość.

W opisie wstępnym była również dyskusja zastosowania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i metodyki badania ciepła molowego metodą DSC.

Przedmiotem pracy był opis termodynamiczny serii układów bromków czterech pierwszych lantanowców ($La-Nd$) z bromkiem talu. Praca obejmowała następujące etapy: syntezę bezwodnych bromków $LaBr_3$, $CeBr_3$, $PrBr_3$, $NdBr_3$; wyznaczenie diagramów fazowych metodą DSC układów podwójnych $LaBr_3-TlBr$, $CeBr_3-TlBr$; weryfikację równowag fazowych metodą DSC w układach podwójnych $PrBr_3-TlBr$ i $NdBr_3-TlBr$; wyznaczenie właściwości termodynamicznych (temp. Topnienia, temp. Przemian fazowych, zależność ciepła molowego od temperatury) związków podwójnych w układach ($LnBr_3TlBr$, ($Ln = La-Nd$); zastosowanie metody CALPHAD do optymalizacji badanych układów; obliczenie zależności entropii i entalpii mieszania od składu w badanych układach metodą CALPHAD; optymalizację diagramów fazowych $LnBr_3-MBr$ ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs$) metodą CALPHAD; opis porównawczy badanych układów $LnBr_3-MBr$ i $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs$).

Praca obejmuje dziesięć głównych rozdziałów poświęconych kolejno:

- ✓ Wykaz ważniejszych symboli, oznaczeń i skrótów.
- ✓ Wprowadzenie, opisane powyżej.
- ✓ Cel i zakres pracy, opisany powyżej.
- ✓ Część eksperymentalną, opisującą otrzymywanie związków podwójnych, analizę chemiczną bromków, zastosowanie metody Mohra, zastosowanie metody kompleksometrycznej do ilościowego oznaczania jonów lantanowca, pomiary DSC stopów soli podwójnych, kalibrację kalorymetru skaningowego, interpretacje wyników uzyskanych metodą DSC, pomiary ciepła molowego związków $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La-Nd$).
- ✓ Omówieniu wyników eksperymentalnych, w tym głównie diagramów fazowych i funkcji termodynamicznych związków Tl_2LnBr_5 ($Ln = La-Nd$).
- ✓ Część obliczeniową CALPHAD, opisującą procedury, model i optymalizację 24 podwójnych układów, opisywanych w tej pracy.
- ✓ Opisowi właściwości termodynamicznych układów $LnBr_3-MBr$ ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs, Tl$).
- ✓ Podsumowanie.
- ✓ Literaturę, zawierającą 106 pozycji
- ✓ Dorobek naukowy doktorantki, zawierający 10 publikacji (w tym jedna wysłana do druku) oraz 17 prezentacji konferencyjnych.

Praca zawiera 213 stron z dokładnymi opisami poszczególnych procedur.

W części rozprawy poświęconej syntezie bromków autorka opisuje poszczególne etapy syntezy z tlenków i kwasu bromowodorowego, proces suszenia – odwadniania hydratów w temperaturze 197°C pod zmniejszonym ciśnieniem, reakcji z bromkiem

amonu w celu pozbycia się oksobromku lantanowca(III) oraz wygrzewania w temperaturze 457°C w celu odsublimerowania nieprzereagowanego bromku amonu. Kolejnym procesem była destylacja próżniowa pod ciśnieniem 10^{-5} Pa w temperaturze 897°C w czasie 6 godz. Nieco inne procedury zastosowano do związków Ce(III). Szczegóły metod eksperymentalnych przedstawiono na stronach 30-47.

Niezwykle cenną częścią pracy są diagramy fazowe podwójnych układów $LnBr_3$ -TlBr ($Ln = La-Nd$), uzyskane metodą różnicowej kalorymetrii DSC w formie wykresów Tammanna. Dla przykładu diagram fazowy $LaBr_3$ -TlBe (str. 49) sporządzono na podstawie 27 próbek DSC. Wyznaczono temperaturę topnienia bromku lantanu(III) (787 °C), bromku talu (460 °C) oraz związku Tl_2LaBr_5 przy założeniu braku wzajemnej rozpuszczalności związków w fazie stałej. Wyznaczono składy eutektyków i związku i ich entalpie topnienia-wyniki porównano z danymi literaturowymi. Podobnie opisano pozostałe diagramy fazowe. Poprawiono wykres fazowy Molodkina z roku 1978 w układzie $PrBr_3$ -TlBr upraszczając go. Zapewne było to związane z zanieczyszczeniami związku badanego wcześniej. Podobnie opisano i porównano z pracą Molodkina z roku 1977 układ $NdBr_3$ -TlBr, przy czym w tym wypadku potwierdzono istnienie związku topiącego się niekongruentnie.

Dla wszystkich związków topiących się kongruentnie, Tl_2LnBr_5 wyznaczono po raz pierwszy zależność ciepła molowego od temperatury ($C_{p,m}(T)$) przy pomocy wzorca o- Al_2O_3 /NIST 720. Szczegóły obliczeń przedstawiono na stronach 71-74.

W następnych rozdziałach autorka opisuje wyniki badań nad właściwościami termodynamicznymi układów, zależność entropii od temperatury związków Tl_2LnBr_5 ($Ln = La-Nd$) oraz temperaturową zależność energii Gibbsa.

Podstawowy element nowości naukowej wynika z użycia wielu metod potwierdzających jednocześnie wyniki prowadzące do informacji n/t faz tworzących się w układach dwuskładnikowych.

Niezwykle interesujące z punktu widzenia przyszłych zastosowań są również wyniki obliczeń metodą CALPHAD. Do obliczeń wybrano model cieczy zasocjowanej z jednym asocjatem. W badanych układach dodatnie jony lantanowców(III) o liczbie koordynacyjnej sześć łączą się z ujemnymi jonami bromu, tworząc w cieczy oktaedryczne indywidua, zwane asocjatami (lit. 62). Autorka początkowo wykonuje obliczenia dla znanych i liczonych wcześniej układów, takich jak $\text{LaBr}_3\text{-LiBr}$, $\text{LaBr}_3\text{-NaBr}$, $\text{LaBr}_3\text{-KBr}$, $\text{LaBr}_3\text{-RbBr}$, $\text{LaBr}_3\text{-CsBr}$ wykazując dużą zgodność z eksperymentem. We wszystkich układach obliczono również zależność entalpii mieszania od składu układu. Następnie policzono własny układ eksperymentalny, $\text{LaBr}_3\text{-TlBr}$ w sposób opisany poprzednio. W kolejnej części przedstawiono diagramy i obliczenia w układach $\text{CeBr}_3\text{-MBr}$ ($M = \text{Li-Cs, Tl}$). Bardzo ładny opis uzyskano dla układu $\text{CeBr}_3\text{-TlBr}$, oraz $\text{NdBr}_3\text{-TlBr}$ zbadanych w tej pracy po raz pierwszy. W dalszej kolejności pokazano układy $\text{PrBr}_3\text{-MBr}$ ($M = \text{Li-Cs, Tl}$) oraz $\text{NdBr}_3\text{-MBr}$ ($M = \text{Li-Cs, Tl}$). Na zakończenie dokonano analizy tworzących się związków. W podsumowaniu stwierdzono, że względna trwałość związków o stechiometrii $M_3\text{LnBr}_6$ i $M\text{LnBr}_7$ rośnie wraz z liczbą atomową lantanowca. Dla związków o wzorze ogólnym $M_2\text{LnBr}_5$ względna trwałość maleje wraz ze wzrostem liczby porządkowej lantanowca. W związku z tym przeprowadzono analizę zależności temperatury topnienia lub rozkładu związków pośrednich, występujących w badanych układach od promienia atomowego lantanowca(III). Po wnikliwej analizie wszystkich dostępnych danych stwierdzono, że wraz ze stopniowym zmniejszaniem promienia lantanowca(III) rośnie ich bezwzględna trwałość w układach z poszczególnymi litowcami. Wyznaczone zależności T_{Top} od promienia miały charakter liniowy. Opisano również

odstępstwa od tej reguły. Podobna analiza punktów eutektycznych nie wykazała żadnej wiarygodnej tendencji. Natomiast temperatura eutektyczna wykazała zależność liniową od promienia lantanowca(III). Po analizie fazy ciekłej wykazano, że ilość asocjatów w fazie ciekłej zależy głównie od promieni jonowych metali. Ostatecznie stwierdzono, że stosunek ładunku jonu do jego promienia jonowego ma decydujący wpływ na tworzenie asocjatów w fazie ciekłej.

Każdy rozdział kończą zwięzłe, wyważone konkluzje i wnioski.

Rozprawę uzupełnia podsumowanie, opisujące najważniejsze zdaniem autorki osiągnięcia i wyraża nadzieję, że opis zbadanych przez nią materiałów, bądź uzyskanych z literatury może przybliżyć analizę właściwości termodynamicznych układów binarnych bromek lantanowca(III)-bromek metalu monowalentnego.

Praca jest bardzo obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: wdrożenie do badań skomplikowanej aparatury, wyniki badań eksperymentalnych, obliczenia teoretyczne i termodynamiczne oraz dyskusję wyników. Podziwiam staranność opisu w całym tekście oraz opisu tabel i rysunków.

Uwagi do pracy:

1. Niepokojące wydaje się powtórzenie wielu badań literaturowych, wykazujące analogiczne lub bardzo zbliżone wyniki eksperymentalne lub obliczeniowe. Prawdopodobnie powtórzenie badań pozwoliło na jednolitą interpretację wyników w całej pracy. Można zauważyć, że zgodność serii pomiarowych dla tego samego związku jest bardzo dobra.
2. W opisie pracy pojawiły się drobne błędy typu przecinki i spacje oraz literówki: str. 19. Linia 7, trybie; str. 30, linia 14 od dołu, lantanowców(III); str. 46, linia 16 od dołu na dużą czułość; str. 51, Rys 18D- nie ma takiego, chyba 20 D?; str.

74, linia 9, od temperatury; str. 85. linia 6, metodą; str. 96, linia 13, modelu; str. 116, linia 9 od dołu, założenia; str. 134, linia 5 od dołu, w fazie.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne i ma fundamentalne znaczenie dla zastosowań metody obliczeniowej CALPHAD do badań termodynamicznych oraz dla wiedzy na temat właściwości równowag fazowych. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi istotny postęp w metodyce badań i opisie równowag w układach dwuskładnikowych.

W tym stanie rzeczy nie mam wątpliwości, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą na bardzo wysokim poziomie i stwierdzam, że w pełni odpowiada warunkom określonym w art 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.).

Niniejszym oświadczam, że nie istniały żadne przeszkody natury technicznej i prawnej, uniemożliwiające wykonanie niniejszej Opinii, jak również wątpliwości co do bezstronności (okoliczności określone w art. 24 ustawy z dnia 14 czerwca 1960 r., Kodeks postępowania administracyjnego (Dz. U. z 2020 poz.256 z póź. zm)).

Anna Domaradzka-Zelazna