

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.lukasiewicz.gov.pl

Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Bożeny Pilarek p.t. „ Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅ i właściwości fizykochemiczne faz”.

Praca doktorska Pani mgr inż. Bożeny Pilarek stanowi wycinek zakrojonych na szeroką skalę badań właściwości termodynamicznych diagramów fazowych w układzie trójskładnikowym CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅ w obszarze subsolidusowym oraz identyfikacją i charakterystyką faz tworzących się w tym układzie. Badano zależności fazowe w układach podwójnych tworzących układ potrójny CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅, tj.: CaO–Nd₂O₃, CaO–Nb₂O₅ oraz Nd₂O₃–Nb₂O₅. Badania prowadzono pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ireny Szczygieł.

Celem recenzowanej pracy było zbadanie trzech dostępnych komercyjnie proszków Nb₂O₅. Badania zależności fazowych prowadzono z użyciem tlenku niobu(V). Celem było zweryfikowanie i wyznaczenie nieznanych wcześniej zależności fazowych w układach dwuskładnikowych CaO–Nb₂O₅ i Nd₂O₃–Nb₂O₅ w całym zakresie składów (metodą Rietvelda) jak również zbadanie równowag fazowych występujących w układach dwuskładnikowych Ca₄Nb₂O₉–Nd₂O₃ i Ca₂Nb₂O₇–Nd₃NbO₇, stanowiących przekroje binarne w układzie potrójnym CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅. Celem było również określenie teksturowania krystalograficznego w granicach istnienia obu roztworów stałych, które zależne jest od zawartości jonów Nd³⁺ dla (Ca₄Nb₂)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x} oraz zawartości jonów Ca²⁺ dla (Ca₂Nb₂)_{2x}Nd₃NbO_{14x+7}. Celem było również podstawienie jonu Nd³⁺ w strukturze (Ca₂Nb₂)_{2x}Nd₃NbO_{14x+7} (x = 1) lantanem lub gadolinem, co pozwalało uzyskać materiały o wysokim czasie zaniku luminescencji. Ostatecznie należało zbadać układ trójskładnikowy CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅ w temperaturze 1200°C w atmosferze powietrza oraz zaproponować izotermiczny

przekrój tego układu. Praca miała na celu ujednoczenie danych literaturowych oraz zebranie obszernych, nowych, własnych wyników na podstawie danych eksperymentalnych, spektroskopowych własnych i literaturowych.

We wstępie autorka opisuje możliwość stosowania zaawansowanych materiałów wieloskładnikowych w nowych technologiach, co wymaga znajomości właściwości termicznych, a w szczególności zakresu termodynamicznej stabilności, temperatury topnienia i istnienia przemian strukturalnych oraz diagramów fazowych będących graficznym obrazem zmian zachodzących w układzie wieloskładnikowym w zależności od temperatury i składu chemicznego.

W części drugiej pracy doktorantka opisuje literaturę w temacie pracy (strony 11-35). Opisuje tlenek wapnia, jego zastosowania i struktury, tlenek neodymu(III), jego właściwości fizykochemiczne, strukturę krystaliczną i właściwości termodynamiczne Nd_2O_3 , zastosowanie jako katalizator, zastosowania w półprzewodnikach, tranzystorach i luminoforach. W dalszej części opisuje tlenek niobu(V), który występuje w formie amorficznej lub różnych strukturach polimorficznych, Nb_2O_5 : TT (jednoskośna lub pseudoheksagonalna), T (rombowa, $P6_3/m$), B (jednoskośna, $C2/c$), M (tetragonalna, $I4/mmm$), H (jednoskośna, $P2_1/m$), N (jednoskośna, $C2/m$), P (tetragonalna, $I4122$), R (jednoskośna, $C2/m$) i Z (jednoskośna, $C2$). Wysoka stała dielektryczna Nb_2O_5 powoduje, że jest on interesującym materiałem dla technologii CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) lub diod i kondensatorów typu metal-izolator-metal (MIM). Omówiono jego zdolności katalityczne i wiele innych, możliwych zastosowań. Następnie omówiono właściwości i zastosowania układu podwójnego w układzie tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$. Stwierdzono, że tlenki CaO oraz Nd_2O_3 tworzą układ eutektyczny z częściową mieszalnością. Omówiono układ o dwuskładnikowym układzie tlenków $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$. Omówiono obszernie doniesienia literaturowe o diagramie fazowym w tym układzie i różnych tworzących się związkach, w tym topiących się niekongruentnie. Następnie omówiono dwuskładnikowy układ tlenków $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, który jak stwierdzono nie był dotychczas przedmiotem badań dotyczących równowag fazowych ustalających się w tym układzie. Mogą tworzyć się tu związki o wzorach sumarycznych: Nd_3NbO_7 , NdNbO_4 oraz NdNb_3O_9 . Na podstawie analizy układów dwuskładnikowych podjęto prace na układem trójskładnikowym tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, który nie był dotychczas przedmiotem badań. Z bazy danych krystalograficznych ICDD wynikało, że w omawianym układzie tworzy się związek o wzorze sumarycznym $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$, który krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej $P21/n$. Ostatecznie stwierdzono, że zależności fazowe w układach podwójnych, tworzących

układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tj. $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ oraz $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, nie zostały dobrze poznane mimo prowadzonych od wielu lat badań nad niobanami wapnia, niobanami neodymu, a także podwójnymi niobanami zawierającymi wapń i lantanowiec, w tym także neodym. Podjęto prace nad zbadaniem tych układów zakładając, że materiały te będą wykazywały atrakcyjne właściwości elektrooptyczne, ważne dla rozwoju nowoczesnych technologii opartych na ceramicznych materiałach tlenkowych.

W dalszej części pracy doktorantka opisuje cel pracy oraz metodykę badawczą. Przedstawiono badania czystości zakupionych odczynników-tlenków metodą kalorymetrii skaningowej połączonej z termogravimetrią (DSC-TGA). Podano czas i warunki ogrzewania próbek do uzyskania układów dwu- i trójfazowego. Pierwszy etap ogrzewania miał na celu wspomaganie kontrolowanego rozkładu CaCO_3 i/lub Nd(OH)_3 , usuwanie niepożądanych gazowych produktów ubocznych i reakcję w stanie stałym pozostałych tlenków. Celem kolejnych etapów ogrzewania było doprowadzenie układu do stanu równowagi, co obejmowało reakcję w stanie stałym oraz tworzenie roztworów stałych. Związki tworzące się w dwuskładnikowym układzie $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$, tj. $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, CaNb_2O_6 otrzymywano z mieszanin CaCO_3 i Nb_2O_5 metodą reakcji w fazie stałej opisanej w literaturze. W sumie ogrzewano układ 32 godz. w temperaturach 400-1300 °C. Związki tworzące się w dwuskładnikowym układzie $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, tj. Nd_3NbO_7 , NdNbO_4 i NdNb_3O_9 otrzymano z mieszanin Nd_2O_3 i Nb_2O_5 stosując analogiczne etapy metody reakcji w fazie stałej jak w przypadku niobanów wapnia. W sumie ogrzewano układ 70 godz. w temperaturach 900-1200 °C. Układ trójskładnikowy uzyskano po 40 godz. w temperaturach 1100-1200°C.

Metody badawcze wykorzystane w niniejszej pracy: proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD); skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM-EDS); obserwacje pirometryczne; skaningowa kalorymetria różnicowa połączona z termogravimetrią (DSC-TGA); badania strukturalne metodami spektroskopii w podczerwieni (IR) i Ramana; badania właściwości magnetycznych za pomocą metody spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz z

wykorzystaniem magnetometru z wirującą próbką (VSM); charakterystyka właściwości elektrycznych za pomocą spektroskopii rozproszonego odbicia (DRS); pomiary właściwości optycznych z użyciem spektroskopii emisyjnej.

Do opisu parametrów komórki elementarnej otrzymanych czystych fazowo związków zastosowano metodę Rietvelda, Stosowano programy MATCH! 3, FullProf (wersja Windows, lipiec 2001) oraz programu Dicvol. Uzyskane parametry komórki elementarnej obrobiono metodą najmniejszych kwadratów.

Przeprowadzone badania wykazały, że struktura krystaliczna Nb_2O_5 zależy od pochodzenia, a więc i metody wytwarzania, o której producenci standardowo nie informują. Stwierdzono, że wśród zbadanych proszków tylko próbka SA była czysta fazowo, pozostałe były mieszaniną co najmniej dwóch odmian polimorficznych tlenku niobu(V). Odmiana T- Nb_2O_5 występowała w temperaturze do 800°C jako pojedyncza faza lub jako mieszanina odmian H- Nb_2O_5 i M- Nb_2O_5 . Przejściu fazowemu T- Nb_2O_5 (rombowy) \rightarrow H- Nb_2O_5 (jednoskośny) towarzyszy tworzenie tetragonalnej odmiany M- Nb_2O_5 . Efekt endotermiczny obserwowany na krzywej DSC w temperaturze 911°C jest związany z tą przemianą. Wszystkie badane próbki powyżej temperatury 1200°C są jednofazowe i odpowiadają odmianie H- Nb_2O_5 . (Wcześniej prowadzona analiza dyfraktogramów XRD próbki OG wykazała, że jest ona mieszaniną faz T, M i H do temperatury 800°C).

Podobnie postąpiono w przypadku tlenku niobu(V) – wykonano syntezę wybranych związków z układu $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ z użyciem próbek SA, HP i OG o różnej czystości od różnych producentów. Badania dyfraktogramów wykazały czystość związku SA- $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, który jest całkowicie zgodny ze zbiorem linii dyfrakcyjnych z karty COD nr 1531228. Następnie przeprowadzono badania w układzie dwuskładnikowym tlenków $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Znane były trzy związki tworzące się z udziałem obu tlenków: Nd_3NbO_7 , NdNbO_4 , NdNb_3O_9 . Celem weryfikacji faz tworzących się w tym układzie oraz ustalenia ich trwałości termicznej zostały

przeprowadzone badania równowag fazowych w układzie $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, co było niezbędne do prowadzenia badań zależności fazowych w układzie potrójnym $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$.

W wyniku niezwykle trudnych i wymagających dużego doświadczenia badań ustalono, że wyniki badań XRD, SEM-EDS oraz DSC-TGA pozwoliły skonstruować diagram fazowy układu $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ przedstawiony na rysunku 33, w którym tworzą się trzy związki o wzorach: Nd_3NbO_7 , NdNbO_4 i NdNb_3O_9 . Związki Nd_3NbO_7 i NdNbO_4 są stabilne termicznie do temperatury 1700°C . Mieszanina zawierająca $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0.40$ w odniesieniu do składników układu i topiąca się w temperaturze $1690 \pm 20^\circ\text{C}$ odpowiada punktowi eutektycznemu $\text{Nd}_3\text{NbO}_7\text{--NdNbO}_4$. Związek NdNb_3O_9 topi się inkongruentnie w temperaturze 1431°C . Mieszanina eutektyczna $\text{NdNb}_3\text{O}_9\text{--Nb}_2\text{O}_5$ topi się w temperaturze 1363°C i zawiera $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 87.5 \pm 4.5$ w przeliczeniu na składniki układu $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$.

Następnie badano zależności fazowe w dwuskładnikowym układzie tlenkowym $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$. Należało zrobić weryfikację faz, tworzących się w układzie, oraz określenie ich stabilności termicznej. Szczegółowe badania przeprowadzono w obszarze bogatym w CaO w celu wyjaśnienia niezgodności literaturowych dotyczących czystości fazowej związku $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ i charakteru jego topnienia, a także zakresu istnienia roztworu stałego. Przygotowano 21 różnych składów mieszanych, które poddano analizie. Wykazano, że w badanym układzie istnieją cztery związki stechiometryczne: $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, CaNb_2O_6 . Zidentyfikowano dwie odmiany polimorficzne związku $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Praca wymagała wnikliwej analizy jednoczesnej dyfraktogramów, krzywych DSC i TGA, SEM-EDS, widma IR i innych w celu ustalenia diagramu fazowego, przedstawionego na rys. 40. Ustalono, że w badanym układzie tworzą się cztery związki o wzorach sumarycznych: $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, CaNb_2O_6 , które są obojętne względem siebie. Związek $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ulega przemianie fazowej w temperaturze $1375 \pm 10^\circ\text{C}$. Związek $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ rozkłada się w fazie stałej w temperaturze $1540 \pm 10^\circ\text{C}$. Związki $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ i CaNb_2O_6 topią się kongruentnie odpowiednio w temperaturze

1587 ± 10°C i 1562 ± 10°C. W układzie występują trzy eutektyki o zawartościach $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ wynoszących 0,225 ± 0,024, 0,42 i 0,77, a mieszaniny eutektyczne topią się w temperaturze: 1562 ± 10°C, 1498 ± 10°C, 1373 ± 10°C. Część tych wyników jest zgodna z poznaną literaturą.

Po tych ustaleniach przystąpiono do badań układu potrójnego układu tlenków CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅. W tym celu przygotowano 10 próbek i wykonano wiele trudnych do interpretacji badań. Badano przekrój w układzie Ca₄Nb₂O₉–Nd₂O₃ w fazie stałej. Zaproponowano diagram fazowy układu Ca₄Nb₂O₉–Nd₂O₃ obejmujący cały zakres składów do temperatury 1200°C, skonstruowany na podstawie wyników badań XRD i DSC-TGA. W badanym układzie, w zakresie składów $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0-0,5$, tworzy się roztwór stały Nd₂O₃ w Ca₄Nb₂O₉, natomiast w obszarze bogatym w Nd₂O₃ w stanie równowagi współistnieją dwie fazy stałe tj. Ca₂NdNbO₆ (graniczny składnik roztworu stałego (Ca₄Nb₂)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x}, gdzie $x = 0,5$) i Nd₂O₃.

Dla lepszego zrozumienia budowy nowego roztworu stałego (Ca₄Nb₂)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x} próbki z układu Ca₄Nb₂O₉–Nd₂O₃ przebadano metodami spektroskopowymi IR, Ramana, UV-Vis, EPR oraz zmierzono widma emisyjne wybranych próbek. Badania te przeprowadzono i opracowano w ramach współpracy naukowej z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz Katedrą Fizyki Technicznej Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i przedstawiono w pracach [B. Pilarek, M. Ptak, J. Hanuza, I. Szczygieł, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, Structural, vibrational and magnetic properties of high-temperature (Ca₄Nb₂)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x} solid solution, *J. Solid State Chem.* 304 (2021) 122620. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2021.122620>; B. Pilarek, M. Ptak, D. Stefańska, A. Watras, P. Peksa, A. Sieradzki, I. Szczygieł, J. Hanuza, Optical properties of Nd³⁺ ions in (Ca₄Nb₂)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x} solid solution, *J. Mol. Struct.* 1250 (2022) 131715. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.131715>].

Następnie w podobny sposób zbadano zmiany w układzie $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ w fazie stałej. Badania metodami XRD i DSC-TGA pozwoliły na przedstawienie diagramu fazowego (Rys. 60) dla układu $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ obejmującego cały zakres składów, do temperatury 1300°C . W części układu bogatszej w Nd_3NbO_7 zaproponowano tworzenie się roztworu stałego $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ w Nd_3NbO_7 o wzorze ogólnym $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_2\text{xNd}_3\text{NbO}_{14\text{x}+7}$ ($0 < \text{x} < 1$), w którym $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ stanowi składnik graniczny. W części układu bogatszej w $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ w stanie równowagi współistnieją w stanie stałym dwie fazy tj. $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ i $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Dodatkowo wybrane próbki z układu $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ poddano badaniom spektroskopowym i luminescencyjnym w celu potwierdzenia tworzenia się roztworu stałego w badanym układzie oraz scharakteryzowania budowy i określenia podstawowych właściwości aplikacyjnych nowej fazy $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_2\text{xNd}_3\text{NbO}_{14\text{x}+7}$ ($0 < \text{x} < 1$).

Następnie przygotowano 24 próbki w układzie $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ w obszarze subsolidusowym. Przeprowadzone badania w większości potwierdziły proponowane wcześniej składy faz i istniejące fazy.

Praca obejmuje po streszczeniu w języku polskim i angielskim i wykazie ważniejszych skrótów i symboli sześć głównych rozdziałów poświęconych kolejno:

- ✓ Wstępowi do zagadnienia.
- ✓ Przeglądowi literatury
- ✓ Celowi i zakresowi pracy, opisanemu powyżej.
- ✓ Metodykę badawczą
- ✓ Część doświadczalną, opisującą badania jak wyżej.
- ✓ Podsumowanie, zawierające wnioski i literaturę (273 pozycje), wykaz dorobku naukowego doktorantki (zawierający 8 publikacji, $\text{IF} = 23,254$, jedno zgłoszenie patentowe oraz 13 prezentacji konferencyjnych, w tym 3 na zagranicznych konferencjach + udział w projektach badawczych) oraz wykaz dorobku naukowego,

stanowiącego podstawę pracy (4 publikacje w latach 2017-2022, IF = 13,536, jedno zgłoszenie patentowe i 5 prezentacji konferencyjnych w tym jedna we Włoszech)

Praca zawiera 143 strony z dokładnymi opisami poszczególnych procedur. Każdy rozdział kończą zwięzłe, wyważone konkluzje i wnioski.

W podsumowaniu opisano nowe odkrycia i potwierdzono znane z literatury. Badania w obszarze subsolidusu wykazały tworzenie się roztworów stałych granicznych; określono granice ich istnienia oraz wzory ogólne: $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ ($0 < x < 0,5$) i $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ ($0 < x < 1$).

Wykazano, że roztwór stały $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej P21/c, właściwym dla wysokotemperaturowej odmiany związku $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Przeanalizowano zależność temperaturową podatności magnetycznej i temperatury Curie-Weissa dla tego roztworu stałego. Drugi roztwór stały, $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$, krystalizuje w strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmcn, właściwej dla matrycy Nd_3NbO_7 . Na podstawie widm IR i Ramana ustalono, że dwuwymiarowe warstwy ośmiościanów NbO_6 w strukturze roztworu stałego izolowane są przez warstwy jonów Ca^{2+} statystycznie podstawionych jonami Nd^{3+} . Badania spektroskopowe wykazały, że nowe fazy należą do grupy półprzewodników o wysokiej przerwie energetycznej i wykazują perspektywiczne właściwości luminescencyjne. Podstawienie jonu Nd^{3+} w strukturze $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ ($x = 1$) lantanem lub gadolinem pozwala uzyskać materiały o wysokim czasie zaniku luminescencji.

W układzie $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ stwierdzono istnienie 9 przekrojów binarnych, które dzielą omawiany zakres składów na 10 cząstkowych układów potrójnych. Na podstawie wyników analizy XRD określono rodzaj współistniejących faz w układach cząstkowych.

Rozprawę uzupełnia podsumowanie, opisujące najważniejsze zdaniami autorki osiągnięcia i wyraża nadzieję, że opis zbadanych przez nią materiałów, bądź uzyskanych z literatury może przybliżyć możliwości ich zastosowań jako materiały elektroceramiczne.

Praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: wdrożenie do badań skomplikowanej różnego typu aparatury, wyniki badań eksperymentalnych, obliczenia teoretyczne oraz dyskusję wyników. Podziwiam staranność opisu w całym tekście oraz opisu tabel i rysunków oraz znajomość tyłu zagadnień i metod badawczych do opisu problemów struktury.

Uwagi do pracy:

1. Proszę podkreślić, które badania przekonały najbardziej o ostatecznym opisie układu trójskładnikowego: badania zależności fazowych w układach dwuskładnikowych: $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ i $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$?, badania strukturalnych związków i roztworów stałych, tworzących się w tych układach ? czy analiza fazowa XRD 45 próbek w stanie równowagi ? Co dokładnie pozwoliło na skonstruowanie izotermicznego przekroju układu trójskładnikowego $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. W układzie tym wyróżniono 10 układów cząstkowych i kilka zagadnień pozostało bez odpowiedzi.
2. W opisie pracy pojawiły się nieistotne drobne błędy literowe: str. 12, linia 11, „głównie”; str. 15, linia 4, można otrzymać z czystego, str. 71, linia 13 od dołu, i przechłodzeniu. W podsumowaniu omawia się dorobek autorki w odwrotnej kolejności do spisu treści.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne równowag fazowych w układach dwu- i trójskładnikowych. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi istotny postęp w metodyce badań i opisie równowag w tych układach. Dorobek naukowy doktorantki jest poważny i w dzisiejszych czasach niejednokrotnie przedstawia się taki dorobek do habilitacji.

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. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm). Rozprawa doktorska może zostać dopuszczona do obrony.

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)).



Warszawa, dn.11.04.2023