



**Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie**

**Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej**

al. Piastów 42, 71-065 SZCZECIN
Tel. (+ 48) 91-449-45-73, Fax (+ 48) 91-449-46-36
prof. dr hab. inż. Elżbieta Filipek
e-mail: elafil@zut.edu.pl

Szczecin, 04.06.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bożeny Pilarek pt. „Zależności fazowe
w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków**

CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅ i właściwości fizykochemiczne faz ”

w związku ze wszczęciem postępowania o nadanie stopnia naukowego
doktora w Dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne

1. Podstawa formalna wykonania recenzji

Recenzję, której przedmiotem jest rozprawa doktorska pt. „Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków CaO–Nd₂O₃–Nb₂O₅ i właściwości fizykochemiczne faz” wykonano na podstawie decyzji Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN we Wrocławiu, z dnia 21 grudnia 2022 r., zgodnie z którą wybrano mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr inż. Bożeny Pilarek.

2. Podstawowe dane o Kandydatce do stopnia doktora

Pani mgr inż. Bożena Pilarek studia I stopnia ukończyła na kierunku Chemia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Pracę inżynierską pt.: „*Wydzielanie skorodytu jako metoda usuwania arsenu z roztworów wodnych*” wykonaną pod kierunkiem dr. inż. Jerzego Wódki, obroniła w 2012 roku uzyskując stopień zawodowy inżyniera w zakresie chemii. Studia kontynuowała na macierzystym Wydziale na kierunku Inżynierii Materiałowej, na którym w 2013 roku uzyskała stopień magistra w zakresie inżynierii materiałowej po obronie pracy dyplomowej nt. „*Wykres fazowy LaCl₃–TbCl₃*” (promotor: dr hab. inż. Jan Kapala). W tym samym roku rozpoczęła pracę zawodową, początkowo (2013–2014) jako pracownik dydaktyczny na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a następnie (od 2014) jako asystent w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

Kandydatka do stopnia doktora nauk chemicznych od 2012 roku rozwijała swoje liczne zainteresowania badawcze o czym świadczy zamieszczony w recenzowanej pracy Jej dorobek publikacyjny. Jest Ona współautorką dziewięciu artykułów w czasopismach z bazy Web of Science (dane z 2.06.2023.), m.in. z zakresu chemii fizycznej, chemii nieorganicznej, chemii analitycznej, termodynamiki, materiałów ceramicznych, czy metalurgii. Dorobek naukowy Kandydatki obejmuje także jeden udzielony patent oraz 16 referatów lub/i plakatów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Była Ona także wykonawcą w międzynarodowym projekcie badawczym IUPAC-NIST Solubility Data Series X: *Mutual Solubility of Rare Earth Metal (Sc, Y, Lanthanides) Bromides in Molten Alkali Bromides* (Project No. 2013-034-1-500). <https://iupac.org/project/2013-034-1-500>.

Pani mgr inż. Bożena Pilarek w trakcie wykonywania pracy zawodowej sukcesywnie podnosiła swoje kwalifikacje poprzez udział w licznych seminariach i warsztatach, co zaowocowało bardzo dobrym przygotowaniem do przeprowadzenia badań w ramach ocenianej pracy doktorskiej.

Postępowanie w sprawie nadania stopnia doktora nauk chemicznych mgr inż. Bożenie Pilarek wszczęto 18.10.2022 r. w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk.

3. Ogólne dane o rozprawie doktorskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana na Wydziale Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ireny Szczygieł, uznanej, nie tylko w Polsce, specjalistki w zakresie badań podstawowych jak i aplikacyjnych ciała stałego, a w szczególności fizykochemii ciał stałych o potencjalnym zastosowaniu w procesach wytwarzania nowych funkcjonalnych materiałów bazujących m.in. na wieloskładnikowych układach tlenków różnych metali, w tym tlenków pierwiastków ziem rzadkich.

Rozprawa doktorska mgr inż. Bożeny Pilarek ma typowy układ dla prac z zakresu nauk eksperymentalnych. Łącznie liczy 143 strony i została podzielona na sześć głównych części, w ramach których wyodrębniono kilkanaście rozdziałów i podrozdziałów. Do głównych części pracy Doktorantka zaliczyła *Wstęp*, *Przegląd literatury*, *Cel i zakres pracy*, *Metodykę badawczą*, *Część doświadczalną* oraz *Podsumowanie*. Główne części pracy zostały poprzedzone jej streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wykazem ważniejszych skrótów i symboli stosowanych w pracy. W pracy doktorskiej zachowano właściwe proporcje części opisującej badania własne w stosunku do części literaturowej i eksperymentalnej.

Na oprawę ikonograficzną rozprawy składa się 66 rysunków i 14 tabel. Zamieszczony w pracy spis literatury zawiera imponującą liczbę 273 pozycji, w przeważającej części o zasięgu międzynarodowym i to z ostatnich 15 lat. Świadczy to o wnikliwym zapoznaniu się Doktorantki ze stanem wiedzy dotyczącej zagadnień związanych z tematyką pracy. Wybrane przez Doktorantkę źródła danych literaturowych są merytorycznie trafne i uzasadnione oraz poprawnie cytowane.

Na końcu rozprawy zamieszczono wykaz dorobku naukowego doktorantki z wyodrębnieniem części związanej z rozprawą doktorską.

4. Ocena tematyki podjętych badań

Rozprawa doktorska dobrze wkomponowuje się we współczesne trendy badawcze, bowiem dotyczy badań interdyscyplinarnych, skupionych na poszukiwaniu nowych, zaawansowanych, funkcjonalnych materiałów. Takie materiały w połączeniu z opracowanymi metodami ich wytwarzania, zapewnią w przyszłości wydajne i zrównoważone rozwiązania pozwalające sprostać oczekiwaniom różnych gałęzi przemysłu.

Rozwój takich gałęzi przemysłu, jak m.in. optoelektronika, energetyka, budownictwo, włókiennictwo, czy motoryzacja wymusza wręcz konieczność odkrycia nowych, nieznanych wcześniej faz mogących stanowić komponenty nowoczesnych zaawansowanych materiałów o atrakcyjnych i konkurencyjnych pod względem aplikacyjnym właściwościach fizykochemicznych. Ważną rolę w opracowaniu tego typu materiałów odgrywają wszechstronne badania faz tworzących się w wieloskładnikowych układach tlenków, a wśród nich szczególnie prace dotyczące poszukiwania nieznanych roztworów stałych, które zmierzają do ustalenia zmian właściwości fizykochemicznych związku będącego matrycą badanego roztworu stałego wynikających z wbudowania obcych jonów różnych pierwiastków w jej sieć krystaliczną. Wśród takich roztworów stałych najważniejszą grupę stanowią substytucyjne roztwory stałe o ograniczonym i nieograniczonym zakresie rozpuszczalności składników.

Wybrany do badań trójskładnikowy układ tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w przedstawionym zakresie, dobrze wpisuje się w aktualną tematykę badawczą Promotora, a właściwie stanowi jej pożądaną kontynuację. Celowość przeprowadzenia badań w ramach tej pracy doktorskiej o tak aktualnej tematyce i wyraźnych aspektach naukowych i aplikacyjnych była, moim zdaniem, jak najbardziej uzasadniona.

5. Ocena rozprawy doktorskiej

Doktorantka w krótkim wstępie rozprawy słusznie podkreśla znaczenie badań wieloskładnikowych układów tlenków zmierzających do opracowania metod syntezy nowych

ceramicznych, jedno- i wieloskładnikowych, materiałów tlenkowych o pożądanych, dla wielu zastosowań, właściwościach fizykochemicznych. Na tym tle uwypukla potencjalne zastosowanie znanych niobanów(V) tworzących się w układach $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, stanowiących dwa, spośród trzech układów dwuskładnikowych budujących tytułowy trójskładnikowy układ tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Z danych literaturowych wynika bowiem, że wspomniane związki mogą zostać zastosowane jako komponenty materiałów elektronicznych oraz optoelektronicznych ze względu na wysoką stabilność termiczną, odporność chemiczną oraz oczekiwane właściwości mechaniczne i elektryczne. W tej części Doktorantka wskazuje także na znaczenie diagramów równowag fazowych dwu- i wieloskładnikowych układów tlenków, które stanowią bogate źródło informacji na temat liczby i rodzaju tworzących się faz, ich stabilności termodynamicznej oraz przemian strukturalnych. Co więcej z diagramów fazowych wynika także jakie fazy współistnieją w równowadze w stanie stałym, w jakim zakresie stężeń składników i do jakich temperatur, co ma istotne znaczenie w projektowaniu zaawansowanych, funkcjonalnych tlenkowych materiałów wieloskładnikowych bowiem pozwala ustalić ich warunki pracy. W tym miejscu warto podkreślić, że o ile badania dotyczące syntezy i ustalenia właściwości związków i faz typu roztworów stałych tworzących się w układach tlenków są bardzo często podejmowane, to już badania prowadzące do skonstruowania diagramów równowag fazowych, pomimo ich ogromnego znaczenia, ze względu na ich złożoność i czasochłonność, są coraz rzadsze. Doktorantka w przedłożonej pracy podjęła się takiego zadania, co zasługuje na bardzo wysoką ocenę.

W drugiej części pracy, a dotyczącej przeglądu literatury wykazano, m.in., że zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nie były dotychczas przedmiotem żadnych badań. Już na tej podstawie należy podkreślić trafność wyboru obiektu badań i stwierdzić, że otrzymane informacje o tym układzie stanowią nowość naukową. Z danych literaturowych wyniknęło także, że równowagi fazowe w dwuskładnikowych układach tlenków, stanowiących boczne ograniczenia wybranego do badań układu trójskładnikowego, a mianowicie w układach $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ oraz $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nie zostały zbadane w stopniu wystarczającym do celów tej pracy. Co więcej informacje na temat tworzących się w tych układach faz oraz ich właściwości są niejednoznaczne i często sprzeczne.

Stan wiedzy o tlenkach budujących układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, w przypadku tlenku wapnia i tlenku neodymu(III) nie budził żadnych wątpliwości. Natomiast dane o tlenku niobu(V), ze względu na jego złożony polimorfizm, nie zostały w literaturze precyzyjnie zdefiniowane. Jak wyniknęło z przedstawionych danych rodzaj odmiany polimorficznej Nb_2O_5 zależy od wielu czynników, m.in. od temperatury i metody jego otrzymywania.

Na podstawie studiów literaturowych Doktorantka jasno określiła cel i zakres pracy doktorskiej. Nadrzędnym celem pracy zgodnie z intencją Doktorantki było ustalenie nieznanych zależności fazowych w trójskładnikowym układzie tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w stanie stałym oraz charakterystyka faz tworzących się w tym układzie. Do realizacji tego nadrzędnego celu niezbędnym było m.in.:

- zweryfikowanie i uzupełnienie danych o układach dwuskładnikowych $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, a w szczególności ustalenie rodzaju, liczby i stabilności termicznej tworzących się w tych układach faz,
- zbadanie wzajemnej reaktywności tlenków CaO , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 w fazie stałej w całym zakresie stężeń składników badanego układu potrójnego,
- ustalenie optymalnych metod otrzymywania i wstępnej charakterystyki strukturalnej, elektrycznej, optycznej i magnetycznej nowych związków i/lub faz (oprócz sygnalizowanego w literaturze $\text{Ca}_2\text{NbNdO}_6$), a tworzących się układzie $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Do osiągnięcia wymienionych celów Doktorantka zastosowała szereg, bardzo dobrze dobranych, technik badawczych takich jak: proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM-EDS), skaningowa kalorymetria różnicowa połączona z analizą termogravimetryczną (DSC-TGA). Badania strukturalne zsyntezowanych faz wykonała metodami spektroskopii w podczerwieni (IR) i Ramana, a badania ich właściwości magnetycznych za pomocą metody spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz z wykorzystaniem magnetometru z wirującą próbką (VSM). Charakterystykę właściwości elektrycznych faz ustaliła za pomocą spektroskopii rozproszonego odbicia (DRS), a właściwości optycznych z użyciem spektroskopii emisyjnej. Przeprowadziła także szereg obserwacji pirometrycznych, które pozwoliły określić stabilność termiczną badanych próbek.

Wyniki badań przeprowadzonych przy użyciu tak imponującej liczby technik oraz, w mojej opinii, prawidłowa oraz szczegółowa ich interpretacja pozwoliły Doktorantce na stwierdzenie m.in., że:

- spośród trzech zbadanych komercyjnych tlenków niobu(V) tylko produkt firmy Sigma Aldrich był jednofazowy i zawierał odmianę T- Nb_2O_5 . Tlenek ten użyto do syntezy wszystkich próbek o składach reprezentujących badany układ trójskładnikowy.
- w dwuskładnikowym układzie $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tworzą się, zgodnie z danymi literaturowymi, trzy niobany(V) neodymu(III) o wzorach Nd_3NbO_7 , NdNbO_4 i NdNb_3O_9 , co potwierdzono metodą na podstawie wysokiego dopasowania ich dyfraktogramów doświadczalnych do wzorcowych zbiorów linii XRD z bazy. Prawidłowo zinterpretowane wyniki badań tego układu

metodami XRD, DSC-TGA i SEM-EDS pozwoliły Doktorantce na skonstruowanie nieznanego dotychczas diagramu fazowego tego układu w całym zakresie stężeń jego składników do 1700°C. Z opracowanego diagramu wynika, że związki Nd_3NbO_7 i NdNbO_4 tworzą mieszaninę eutektyczną, która w przeliczeniu na składniki badanego układu zawiera $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,4$ i topi się w $\sim 1690^\circ\text{C}$. W tej części pracy ustalono także, że związek NdNb_3O_9 topi się niekongruentnie w temperaturze 1431°C z wydzieleniem stałego NdNbO_4 oraz tworzy mieszaninę eutektyczną z Nb_2O_5 , topiącą się w temperaturze 1363°C , która w przeliczeniu na składniki układu $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ zawiera $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,875 \pm 0,045$.

- w drugim dwuskładnikowym układzie $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$ stanowiącym boczne ograniczenie badanego potrójnego układu tlenków $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ tworzą się cztery znane związki, tj. $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ i CaNb_2O_6 . Ostatecznie ustalono temperatury ich topnienia oraz kongruentne topnienie związków $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ i CaNb_2O_6 . Potwierdzono także informację, że związek $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ posiada dwie odmiany polimorficzne krystalizujące w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej $P21/c$ różniące się parametrami komórki elementarnej.

Wykazano, że związek $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ulega przemianie fazowej w temperaturze $1375 \pm 10^\circ\text{C}$. Ustalono ponadto, że związek $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ rozkłada się w fazie stałej w temperaturze $1540 \pm 10^\circ\text{C}$ zgodnie z reakcją: $2\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8(s)} \leftrightarrow \text{H--Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_{9(s)} + \text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7(s)}$.

Związki $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ i CaNb_2O_6 topią się kongruentnie odpowiednio w temperaturze $1587 \pm 10^\circ\text{C}$ i $1562 \pm 10^\circ\text{C}$. W układzie występują trzy eutektyki o zawartościach $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ wynoszących 0,225; 0,42 i 0,77, a mieszaniny eutektyczne topią się w temperaturach: $1562 \pm 10^\circ\text{C}$, $1498 \pm 10^\circ\text{C}$, $1373 \pm 10^\circ\text{C}$. W ramach tej części badań wykluczono istnienie roztworu stałego w obszarze bogatym w tlenek wapnia. Wszystkie te ustalone dane znalazły odzwierciedlenie w skonstruowanej czwartej wersji diagramu fazowego układu $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$.

Do najważniejszych osiągnięć zasadniczej, obszernej części rozprawy doktorskiej, tj. dotyczącej badań tytułowego, trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ należy m.in. zaliczyć:

- wykazanie, że w przekrojach układu trójskładnikowego tlenków $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, a mianowicie układach dwuskładnikowych $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ i $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$, tworzą się substytucyjne roztwory stałe o wzorach: $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ ($0 < x < 0,5$) i $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ ($0 < x < 1$). Objętość komórki elementarnej w zakresie homogeniczności roztworu stałego $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ zmienia się zgodnie z prawem Vegarda, osiągając wartość maksymalną dla $x = 0,5$. Wbudowanie jonów Nd^{3+} w sieć krystaliczną $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ stabilizuje wysokotemperaturową odmianę polimorficzną tego związku. Nieznany przed badaniami Doktorantki roztwór stały krystalizuje w układzie

jednoskośnym i grupie przestrzennej $P21/c$, właściwej dla matrycy, tj. wysokotemperaturowej odmiany polimorficznej $H\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

- Ustalenie, że drugi roztwór stały $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej $Pmcn$, tj. posiada strukturę związku Nd_3NbO_7 oraz wykazanie na podstawie analizy widm IR i Ramana, że ten roztwór stały zbudowany jest z dwuwymiarowych warstw oktaedów NbO_6 , które są izolowane przez warstwy jonów Ca^{2+} statystycznie podstawionych jonami Nd^{3+} .

- wyznaczenie wartości przerwy energetycznej dla obu roztworów ($E_g = 4,15$ eV dla $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ i $E_g = 3,92$ eV dla $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$) metodą spektroskopii UV-Vis i na tej podstawie zaklasyfikowanie tych roztworów stałych do grupy półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną.

- wykazanie, że znaczącą poprawę właściwości luminescencyjnych roztworu stałego $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ (dla $x = 1$) można uzyskać przez zastąpienie optycznie czynnych jonów Nd^{3+} jonami Gd^{3+} lub La^{3+} . Nowe fazy $\text{Ca}_4\text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ i $\text{Ca}_4\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ odznaczają się wysokim czasem zaniku luminescencji (557 i 585 μs), co czyni te materiały potencjalnymi luminoforami.

- skonstruowanie, na podstawie wyznaczonych 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 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$ oraz badań strukturalnych związków i roztworów stałych tworzących się w tych układach, izotermicznego przekroju trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, z którego wynika, że w zbadany układ można podzielić na 10 układów cząstkowych.

Na końcu ocenianej rozprawy doktorskiej Autorka słusznie konkluduje, że „Przeprowadzone badania zależności fazowych w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ z zastosowaniem wielu technik eksperymentalnych, odpowiednich dla danego obszaru i poparte badaniami strukturalnymi pozwoliły zidentyfikować dwie nieznane wcześniej fazy istniejące w tym układzie. Natomiast wstępne badania właściwości optycznych, elektrycznych i magnetycznych dowodzą, że nowo otrzymane roztwory stałe stanowią perspektywiczne materiały elektroceramiczne” z czym w pełni się zgadzam.

Godnym podkreślenia jest kompleksowy i interdyscyplinarny, bardzo szeroki zakres badań i analiz, jaki zaprezentowano w tej rozprawie doktorskiej.

6. Uwagi i pytania do rozprawy

Rozprawa jest napisana poprawnym językiem, opracowanie jest zwarte i przemyślane oraz estetycznie wydrukowane. W pracy znalazłam nieliczne błędy stylistyczne, gramatyczne i typograficzne oraz kilka nieścisłości i „niezręcznych sformułowań”, które w większości wynikają z nieuważnej korekty pracy, a o których wspominam tylko z obowiązku recenzenta. Na przykład:

- w całej pracy nie ponumerowano równań reakcji, a w niektórych z nich także nie zaznaczono stanu skupienia reagentów (str. 37, 38, 61 itd.),
- na str. 17. napisano „Odmiana wyróżnia się prostą strukturą krystaliczną, opisaną przez zniekształcone ośmiościany połączone narożnikiem z krawędzią, tworzące zygzakowate łańcuchy”. Powinno być narożem, a nie narożnikiem. W innym miejscu pracy „Ośmiościany mogą łączyć się krawędziowo lub narożnikowo...” – powinno być krawędziami lub narożami,
- na str. 20 jest niezrozumiałe i bez zacytowanej literatury zdanie „Dostępne dane literaturowe [?] dają jedynie informacje o istnieniu obszaru mieszalności w układzie” – czy to dotyczy obszaru istnienia roztworów stałych?
- na str. 22 jest „Z przedstawionego na rysunku 8 diagramu fazowego, wynika że poniżej 1600°C w układzie istnieją dwa wiązki...” – powinno być związki.
- Na rys. 41.(str.76) zamiast wzorów ogólnych $M^{II}LnNb_3O_{10}$ i $M^{II}_2LnNbO_6$ powinno być: $CaNdNb_3O_{10}$ i Ca_2NdNbO_6 , szczególnie, że ten ostatni związek jest wykazany w bazie PDF,
- w reakcji na str. 70 brakuje współczynnika stechiometrycznego 2 - przy substracie. Powinno być: $2Ca_3Nb_2O_{8(s)} \leftrightarrow H-Ca_4Nb_2O_{9(s)} + Ca_2Nb_2O_{7(s)}$.
- ltp...

Po zapoznaniu się z dysertacją nasunęło mi się kilka pytań:

- Autorka na str. 40 stwierdziła, że „Jeżeli po dwóch kolejnych etapach ogrzewania uzyskano tożsame wyniki badania XRD uznawano, że układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej i synteza była zakończona” – czy jednakowy skład fazowy próbki jest wystarczającym dowodem osiągnięcia stanu równowagi?
- jak hartowano próbki?
- dlaczego nie przeprowadzono badań weryfikujących dane o układzie $CaO-Nd_2O_3$?
- w jakim zakresie skonstruowany w pracy diagram fazowy układu $CaO-Nb_2O_5$ jest różny, a w jakim podobny do trzech znanych wcześniej wersji? W pracy nie znalazłam komentarza.
- czy kontrolowana zmiana masy próbek podczas ich syntezy była zbliżona do ubytków masy wynikających z rozkładu zastosowanych prekursorów?
- w jaki sposób ustalono wzory otrzymanych roztworów stałych, tj. $(Ca_4Nb_2)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x}$ i $(Ca_2Nb_2)_{2x}Nd_3NbO_{14x+7}$? Czy na podstawie tych wzorów można zaproponować mechanizm tworzenia się tych roztworów?

Wszystkie, poczynione z obowiązku recenzenta uwagi i pytania w żadnej mierze nie pomniejszają mojej bardzo wysokiej oceny przedstawionej dysertacji. Zaplanowany i w pełni

zrealizowany przez Doktorantkę tak szeroki wachlarz badań, wymagał bardzo dobrego przygotowania zarówno teoretycznego, jak i doświadczalnego z zakresu chemii nieorganicznej, chemii fizycznej, analitycznej, a także fizyki. Zamysł badań odbieram jako bardzo ambitny i nie tylko świadczący o interdyscyplinarnej wiedzy naukowej Autorki pracy, ale jednocześnie o Jej dużej pracowitości i rzetelności.

7. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Bożeny Pilarek pt. „Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ i właściwości fizykochemiczne faz” w pełni spełnia wszystkie merytoryczne i formalne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (art. 13 ust.1) oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) z późniejszymi zmianami. W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Bożeny Pilarek do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w Dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie Nauki Chemiczne.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Bożeny Pilarek (o ile spełnia kryteria doktoryzującej Jednostki naukowej) biorąc pod uwagę bardzo szeroki zakres badań, przyjętą metodykę, zastosowane metody badawcze oraz przedstawione wyniki badań o znacznej wartości naukowej, wskazującej na potencjał aplikacyjny otrzymanych i wszechstronnie scharakteryzowanych faz. Wartość naukową dodatkowo potwierdza opublikowanie wyników badań, bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską, w czterech czasopismach z listy JCR o łącznym IF = 13,536, w których doktorantka jest pierwszym i korespondującym z redakcjami autorem. Poza tym, wyniki badań opisane w pracy doktorskiej były prezentowane na pięciu konferencjach i stanowią treść jednego udzielonego patentu krajowego. Na uwagę zasługuje także dorobek naukowy, który nie jest bezpośrednio związany z pracą doktorską, który już po wszczęciu postępowania został powiększony o jeden artykuł opublikowany w Journal of Alloys and Compound (IF = 6,371 z 2021 r.). Aktualnie w dorobku naukowym Doktorantki jest 9 artykułów z listy JCR o łącznym IF = 29,625 (H-index = 5).