



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii  
Chemicznej

---

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wrocław, 17.11.2021

**Recenzja**

**pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Karolewicz**

zatytułowanej

**Nowe materiały oparte na domieszkowanym molibdenianie(VI) wapnia –  
ich synteza, charakterystyka i możliwości aplikacyjne**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marty Karolewicz zatytułowana „Nowe materiały oparte na domieszkowanym molibdenianie(VI) wapnia – ich synteza, charakterystyka i możliwości aplikacyjne” została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierownictwem dr hab. inż. Elżbiety Tomaszewicz, prof. ZUT.

Jest to bardzo obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorantka skupiła się na opracowaniu warunków wytwarzania nowych roztworów stałych opartych na molibdenianie(VI) wapnia domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich i współdomieszkowanych jonami  $Mn^{2+}$  i  $W^{6+}$ , oraz ich wszechstronnej charakterystyce fizykochemicznej pod kątem potencjalnych zastosowań aplikacyjnych. Rozprawę można zakwalifikować jako interdyscyplinarną, gdyż łączy w sobie kilka dziedzin, tj. chemię, inżynierię materiałową i fizykę techniczną. Jest to raczej opracowanie leżące w obszarze badań podstawowych, lecz z propozycją wykorzystania uzyskanych wyników w praktyce. W mojej ocenie realizowane badania leżą w nurcie nowoczesnej

inżynierii materiałowej. Obecny trend w nauce prowadzi do wytwarzania materiałów funkcjonalnych o właściwościach pozwalających na szersze spektrum ich zastosowania. Prowadzone od wielu już lat badania dotyczące molibdenianów(VI) i wolframianów(VI) metali pokazały, że są one doskonałymi matrycami dla jonów metali ziem rzadkich. Związki te charakteryzują się wysoką trwałością termiczną oraz odpornością chemiczną. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) takich dwuwartościowych metali jak wapń, kadm oraz ołów. Związki te, zarówno niedomieszkowane, jak i aktywowane jonami metali ziem rzadkich znalazły już szerokie zastosowanie w optoelektronice (scyntylatory, luminofory, wyświetlacze plazmowe, diody LED, lasery, materiały dielektryczne). Pomimo częstego już stosowania molibdenianów(VI) oraz wolframianów(VI) metali, przemysł optoelektroniczny zainteresowany jest nadal poszukiwaniem nowych materiałów opartych na tych związkach, które wykazywać będą lepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne od dotychczas stosowanych. Zastosowanie lepszych materiałów umożliwi skonstruowanie tańszych i nowocześniejszych laserów oraz produkcję wydajniejszych źródeł światła. Praca Doktorantki doskonale wpisuje się w ten nurt poszukiwań. Celem jej rozprawy doktorskiej była synteza nowych, wielofunkcyjnych materiałów opartych na molibdenianie(VI) wapnia ( $\text{CaMoO}_4$ ) i domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich ( $\text{RE}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  oraz  $\text{Yb}^{3+}$ ) oraz współdomieszkowanych jonami  $\text{Mn}^{2+}$ , a także jonami  $\text{W}^{6+}$ . W syntezie nowych materiałów zastosowała ona trzy metody, tj. metodę reakcji w fazie stałej, metodę spalania oraz metodę współstrącania z roztworu. Ponadto, we współpracy z Instytutem Fizyki PAN w Warszawie, zastosowała metodę Czochralskiego w hodowli monokryształu czystego molibdenianu(VI) wapnia oraz monokryształów  $\text{CaMoO}_4$  domieszkowanych jonami  $\text{Nd}^{3+}$  i współdomieszkowanych jonami  $\text{Mn}^{2+}$ . Otrzymane nowe fazy scharakteryzowała przy wykorzystaniu szerokiej gamy nowoczesnych metod badawczych takich jak metoda piknometryczna (wyznaczenie gęstości), metoda pirometryczna (wyznaczenie temperatury topnienia), metoda rozpraszania wiązki laserowej (wyznaczenie rozkładu wielkości cząstek), proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV-vis), wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna (HRTEM), elektronowa mikroskopia skaningowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM/EDX), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) oraz pomiary właściwości magnetycznych i elektrycznych.

## Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, literatury, tabel, rysunków i dorobku naukowego Doktorantki liczy 145 stron. Zawiera ona 63 rysunki oraz 10 tabel. Doktorantka wykorzystowała 278 pozycji literaturowych, z których większość to publikacje z lat 2010 – 2020. Świadczy to o aktualności danych literaturowych przedstawionych w recenzowanej pracy.

Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest typowy. Praca rozpoczyna się spisem treści i wykazem stosowanych w pracy symboli. Doktorantka wprowadza czytelnika w pracę wstępem i dokonuje przeglądu literaturowego, następnie formułuje cel i zakres pracy. W kolejnym kroku szczegółowo opisuje stosowane metody badawcze, a później wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy podsumowaniem i wnioskami.

W literaturowej części pracy Doktorantka skupia się na wprowadzeniu czytelnika w tematykę badań dotyczących molibdenianów(VI) i wolframianów(VI) metali jako matryc znajdujących zastosowanie w optoelektronice i wyraźnie podkreśla, że pomimo częstego ich zastosowania przemysł optoelektroniczny jest nadal zainteresowany poszukiwaniem nowych materiałów opartych na tych związkach. Dokonuje także przeglądu literaturowego koncentrując się na reaktywności molibdenianów(VI) i wolframianów(VI) metali ziem rzadkich, właściwościach molibdenianu(VI) wapnia, i wolframianów(VI) metali ziem rzadkich oraz właściwościach molibdenianu(VI) manganu(II). W mojej ocenie część literaturowa została napisana przejrzyście i zawiera najważniejsze informacje dotyczące tematyki rozprawy doktorskiej.

Jako cel pracy Doktorantka postawiła sobie syntezę nowych roztworów stałych opartych na molibdenianie(VI) wapnia domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ ) oraz współdomieszkowanych jonami  $\text{Mn}^{2+}$  i W. Pierwszym krokiem do realizacji tego celu było ustalenie optymalnych warunków syntezy metodami reakcji w fazie stałej, spalania i współstrącania z roztworów. Kolejnymi krokami było określenie zakresu homogeniczności otrzymanych roztworów stałych, ich trwałości termicznej oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych przy użyciu różnorodnych metod badawczych (XRD, IR, HRTEM, SEM/EDX), obliczenie danych krystalograficznych otrzymanych materiałów oraz zbadanie właściwości optycznych, magnetycznych i dielektrycznych.

Cześć doświadczalna jest opisana klasycznie. Doktorantka szczegółowo opisuje każdy z etapów pracy i jasno nakreśla plan badań. Część ta podzielona jest na dwa

zasadnicze podrozdziały – materiały i metody badań. Scharakteryzowane zostały zastosowane metody otrzymywania roztworów stałych (metoda reakcji w fazie stałej, metoda spalania i metoda współstrącania z roztworów), a także metody badań otrzymanych materiałów. Zastosowano takie metody badawcze jak proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV-vis), wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna (HRTEM), elektronowa mikroskopia skaningowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM/EDX), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) oraz pomiary właściwości magnetycznych i elektrycznych. Ponadto do określenia gęstości, temperatury topnienia i rozkładu wielkości cząstek Doktorantka zastosowała metodę piknometryczną, metodę pirometryczną i metodę rozpraszania wiązki laserowej.

Wyniki badań i ich dyskusja stanowią kolejny etap pracy. Doktorantka bardzo sensownie podzieliła swoje wyniki na 9 podrozdziałów w zależności od rodzaju otrzymanego roztworu stałego. W każdym podrozdziale znajduje się podobny zestaw wyników usystematyzowany ze względu na rodzaj wykonywanych badań, co ułatwia ich analizę.

Ogólnie rzecz ujmując otrzymane przez Doktorantkę nowe materiały (na bazie molibdenianu(VI) wapnia domieszkowanego jonami manganu(II), a także współdomieszkowanego jonami metali ziem rzadkich ( $RE^{3+} = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$  lub  $Yb^{3+}$ ) stanowią substytucyjne i pustowęzłowe roztwory stałe, którym przypisano wzory:  $Ca_{1-x}Mn_xMoO_4$  ( $0 < x \leq \max. 0,15$ ),  $Ca_{1-x}Mn_x(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$  ( $0 < x \leq \max. 0,15$ ) oraz  $Ca_{1-3x-y}Mn_y\Box_xRE_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  ( $0 < x \leq \max. 0,25$ ,  $0 < y \leq \max. 0,0667$ , a  $\Box$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej roztworu).

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka ustaliła, że roztwory te krystalizują w układzie tetragonalnym, z grupą przestrzenną  $I4_1/a$  i wykazują strukturę typu szelitu. Wraz ze wzrostem zawartości jonów  $Mn^{2+}$  oraz  $RE^{3+}$  parametry ich komórek elementarnych rosną lub maleją, w większości przypadków nieliniowo, w stosunku do parametrów czystej matrycy ( $CaMoO_4$ ). Próbki roztworów stałych otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej zawierały ziarna wykazujące kształt nieregularnych wielościaków o wymiarach  $\sim 20 \mu m$ . Pewna część krystalitów ulega połączeniu tworząc większe skupiska o rozmiarach  $\sim 50 \mu m$ . Materiały nanokrystaliczne (owalne jednolite ziarna o rozmiarach  $\sim 20-50 nm$ ) Doktorantka otrzymała metodą spalania oraz współstrącania z roztworu. Temperatura topnienia otrzymanych

roztworów stałych zmienia się istotnie wraz ze wzrostem stężenia obu domieszek. W przypadku wybranych do badań próbek była ona niższa niż temperatura kongruentnego topnienia czystej matrycy (1753 K). W oparciu o wyniki badań metodą spektroskopii UV-vis Doktorantka wyznaczyła wartości prostej przerwy energetycznej ( $E_g$ ) oraz energii Urbacha (EU) otrzymanych roztworów stałych. Wykazała, że wszystkie materiały są izolatorami, których wartość  $E_g$  jest większa niż 3,50 eV. Wartości przerwy energetycznej oraz energii Urbacha zmieniają się nieliniowo wraz ze zmianą stężenia jonów  $Mn^{2+}$  oraz  $RE^{3+}$  w strukturze roztworu. Badania dielektryczne wykonane przez Doktorantkę wykazały, że w zakresie temperatur 76-300 K nowe domieszkowane materiały charakteryzują się niskimi stratami energii oraz przenikalnością dielektryczną, której wartość nie zależy od temperatury, częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego oraz zawartości jonów  $Mn^{2+}$  oraz  $RE^{3+}$ . Z tych powodów nowe roztwory mogą być wykorzystane w produkcji bezstratnych kondensatorów.

Na końcu rozprawy Doktorantka podsumowuje całą pracę i wskazuje na możliwość komercyjnego zastosowania otrzymanych roztworów stałych jako materiałów luminoforowych oraz scyntylacyjnych. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. Doktorantka opanowała szereg technik badawczych i analitycznych, poczynawszy od metod otrzymywania omawianych roztworów stałych aż po ich pełną charakterystykę różnorodnymi technikami badawczymi. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Godnym podkreślenia jest, należąca do rzadkości (w przypadku doktoratów), intensywna współpraca naukowa Doktorantki z zewnętrznymi jednostkami naukowymi takimi jak Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wydział Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Katedra Fizyki Technicznej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Instytut Fizyki PAN w Warszawie oraz Instytut Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Analizując recenzowaną pracę doktorską nie zauważyłem istotnych błędów czy pomyłek. Niemniej jednak z obowiązku recenzenta pozwolę sobie na kilka uwag:

1. Wśród metod badawczych wymienionych przez Doktorantkę znajduje się różnicowa analiza termiczna połączona z termogravimetrią (DTA-TG), natomiast w pracy nie ma wyników otrzymanych tą metodą.

2. Czy określenie „roztop” w opisie metody Czochralskiego jest określeniem żargonowym, czy wynika z szacunku dla staropolskiego języka. Obecnie używaną formą jest tylko liczba mnoga. Czy nie lepiej używać określenia faza ciekła?

3. Ze względu na ważność uzyskanych wyników badania poświęcone monokryształom mogłyby być bardziej wyeksponowane, np. w postaci osobnego podrozdziału.

### **Wnioski końcowe**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki Jej pracy, a także te powstałe w wyniku współpracy z innymi naukowcami zostały opublikowane zarówno w krajowych jak i zagranicznych czasopismach (lista JCR). Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Karolewicz spełnia wymogi stawiane pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnioskuje zatem do Rady dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Karolewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką jakość pracy, wnioskuje o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

*Leszek Rycerz*