

Dr hab. Bogusław Onderka, prof.nadzw.
Wydział Metali Nieżelaznych
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Al. Mickiewicza 30, Kraków

Kraków, 30.05.2018

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Sylwii Terlickiej
pt. „*Właściwości termodynamiczne stopów Li-Pb-Sb*”

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, a promotorem jej jest dr hab. inż. Przemysław Fima, prof. PAN.

Rozprawa ta należy do prac z zakresu termodynamiki materiałów, w której autorka podjęła ważny temat związany z materiałami na baterie pozwalające na magazynowanie energii w sieci elektrycznej. W szczególności energii wytworzonej w tzw. źródłach odnawialnych.

Opisane w literaturze akumulatory typu LMB (Liquid Metal Batteries) zawierające ciekły stop trójskładnikowy Li-Pb-Sb wykazują odpowiednią pojemność, aby potencjalnie mogły być zastosowane do magazynowania energii. Proponowana konstrukcja pracujących w podwyższonej temperaturze 300-450°C (573-723 K) akumulatorów Li||Sb-Pb składa się z elektrody ujemnej, którą stanowi ciekły lit, elektrolitu z ciekłych soli stopionych i dodatniej elektrody, którą stanowi ciekły stop z układu antymon-ołów. Elektrody i elektrolit wskutek niemieszalności sąsiadujących ze sobą ciekłych metali i ciekłej soli tworzą trzy oddzielne warstwy.

Systematyczne i efektywne prace nad konstrukcją nowoczesnych urządzeń z nowych, innowacyjnych materiałów wymagają zastosowania innych nowoczesnych metod, takich jak termodynamika i kinetyka obliczeniowa. Metody te z kolei wykorzystują wszelkie informacje, w tym termodynamiczne o stabilności faz, ich homogeniczności i równowadze, odpowiednio w układach dwu i trójskładnikowych. Dane te stanowią obecnie fundament metod opracowania nowoczesnych materiałów i wymagają systematycznych badań termochemicznych odpowiednich układów fazowych. Warto zauważyć, że ilość badań układów z litem jest niewystarczająca, a jednym z powodów są ograniczenia i trudności eksperymentalne związane z właściwościami litu. Bez danych termodynamicznych nie jest możliwy spójny krytyczny opis termodynamiczny układów dwu i trójskładnikowych, a w konsekwencji konstrukcja wiarygodnych wykresów fazowych takich układów.

Oceniana praca doktorska ma układ typowy dla tego rodzaju prac i jest przedstawiona na 89 stronach, zawiera 33 ryciny oraz 14 tabel. Cytowana literatura zawiera 81 pozycji trafnie dobranych dotyczących przedmiotu rozprawy doktorskiej. Natomiast nie jest dla mnie jasne, czym kierowała się Doktorantka nie ustawiając listy publikacji zgodnie z porządkiem alfabetycznych, czy kolejnymi latami ich wydania? Tego typu lista literatury ułożona prawdopodobnie w kolejności występowania odniesienia w tekście pracy, ale bez numeracji liczbowej sprawia wrażenie chaosu. Niestety układ taki

nie pozwala na sprawne odnalezienie odnośnika literaturowego. Ponadto dobry odbiór pracy utrudniają fragmenty tekstu napisane językiem potocznym.

Na początku pracy po spisie treści i streszczeniu w języku angielskim, w pracy zamieszczono wykaz symboli i skrótów. Taki układ pozwala na w miarę sprawne poruszanie się czytelnika po pracy i w sposób przejrzysty umożliwia dotarcie bezpośrednio do poszukiwanego jej fragmentu.

W części dotyczącej skrótów i symboli niewłaściwie przetłumaczono oznaczenie EMF, jako pomiary siły elektromotorycznej. Istnieje ponadto polski odpowiednik tego symbolu – SEM.

Warto też było dla ścisłości opisu badań na wstępie wyjaśnić, że pojęcie energia Gibbsa, którym posługuje się Doktorantka, to skrócona forma pełnej nazwy funkcji stanu, energii swobodnej Gibbsa (w literaturze polskiej zwanej też entalpią swobodną).

We wprowadzeniu Doktorantka opisała problemy związane z magazynowaniem energii i próby skonstruowania odpowiednich ogniw do tego celu, w tym ogniw typu LMB, w których znalazły zastosowanie stopy z układu Li-Pb-Sb. Opis ten uważam za wystarczający i konkretny.

W drugiej części pracy Doktorantka opisała skrótowo metody eksperymentalne służące do pomiarów właściwości termodynamicznych. Zwięzłość tego opisu jest usprawiedliwiona, gdyż w dalszej części pracy opis metod doświadczalnych zastosowanych w przedstawionej do oceny pracy został poszerzony i uszczegółowiony. Chciałbym jednak podkreślić, że moim zdaniem w przeciwieństwie do publikacji naukowych, w pracach doktorskich opis poszczególnych procedur badawczych i metod naukowych powinien być na tyle poszerzony, aby czytający pracę recenzent nie musiał poszukiwać podstawowych informacji w literaturze tematu. Z tego względu zwracam uwagę na kilka istotnych braków w tekście niniejszej pracy, takich jak potrzeba szerszego opisu metod doświadczalnych, w tym metody pomiaru SEM ogniwa galwanicznego (reakcje elektrodowe, sposób uwzględnienia SEM elektrody odniesienia, czy informacji o sterowaniu temperaturą pieca oporowego, o sile termoelektrycznej termopary Ni-Mo).

Chciałbym tu też zwrócić uwagę, że metoda sił elektromotorycznych ogniw elektrochemicznych nie jest uważana w metodzie Calphad za jedną z najbardziej dokładnych i bezpośrednich technik wyznaczenia danych termodynamicznych, co sugeruje Doktorantka. Jest to metoda pośrednia, a jako najdokładniejsze uważa się metody kalorymetryczne.

W dalszej części pracy, Doktorantka na 9 stronach przedstawiała przegląd literatury tematu, w którym dokładnie scharakteryzowała badany układ Li-Pb-Sb. Stosując przegląd historyczny kolejno opisała ona istniejące dane termodynamiczne i topologiczne układów dwuskładnikowych Li-Pb, Pb-Sb, Li-Sb oraz kolejne próby ich opracowania krytyczną metodą Calphad.

Pomijając nieścisłości i niezręczności językowe, które osobno wyszczególniłem i zaznaczyłem w tekście pracy, chciałbym zauważyć, że kopiując wykresy fazowe z publikacji nie zadbano o zgodność opisu zamieszczonych na nich danych doświadczalnych (Rys. 2 i 4) z opisem literatury w niniejszej pracy lub całkowicie go pominięto, jak na Rys. 3. Tak skopiowane wykresy fazowe są ponadto mało czytelne. Z opisu badań metodą pomiaru SEM z prac Demidovej, Yatsenko i Sołtykowej, Sabungi oraz Gąsiora i Mosera można się jedynie domyślać, że wykonane zostały dla roztworów ciekłych.

Aby uzyskać przejrzystość opisu danych topologicznych, w tej części pracy należało, dla każdego z dwuskładnikowych układów składowych układu Li-Pb-Sb skonstruować tabelę z reakcjami inwariantnymi oraz temperaturami topnienia związków kongruentnych.

Część rozdziału o układzie Pb-Sb została napisana poprawnie. Mam tylko jedną uwagę, że zazwyczaj nie wyciąga się daleko idących wniosków z porównania wyników kalorymetrycznych z danymi efektów entalpowych przeliczonych z innych rodzajów eksperymentów, np. z pomiarów SEM.

W odniesieniu do części stanowiącej opis układu Li-Sb chciałbym zauważyć, że Doktorantka raz twierdzi, że faza Li_3Sb rozpada się (w jakiej reakcji?), a raz, że topi się kongruentnie, co jest zgod-

ne z zamieszczonym wykresem równowagi. Ponadto, na tym wykresie nie zaznaczono opisywanej w tekście pracy przemiany polimorficznej fazy Li_3Sb . I nie jest to jak sugeruje Doktorantka przemiana alotropowa. Dodatkowo na wykresie Li-Sb faza wysokotemperaturowa ma oznaczenie $h\text{-Li}_3\text{Sb}$, a nie $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ jak w tekście pracy.

W pracach naukowych porównując wyniki należy stosować dość dokładne określenia różnic wartości danych. Pisząc, jak Doktorantka, ...”wyniki są do siebie zbliżone...”, należy, albo podać te wyniki np. w tabeli lub zastosować rozróżnienie np. procentowe.

W opracowaniach typu oceny krytycznej danych termodynamicznych podaje się też ostatnio wyniki obliczeń z pierwszych zasad (ab-initio). Warto, jak w przypadku wyników grupy prof. Changa dla związków międzymetalicznych z układu Li-Sb podać i porównać te wyniki z doświadczalnymi (np. tabela) i wspomnieć jakiego zakresu temperatury one dotyczą.

Na koniec tego rozdziału opisując prace Beutela i in. dotyczące aktywności antymonu i kształtu krzywej entalpii mieszania Doktorantka nie określiła explicite, jakiej fazy te dane dotyczą, a także jaki jest stan odniesienia dla aktywności.

W tej części pracy brakuje informacji, jakie dane termodynamiczne lub topologiczne znane były uprzednio dla układu trójskładnikowego. A szczególnie informacji, czy sprawdzano brak faz trójskładnikowych w układzie Li-Pb-Sb?

W rozdziale 4 Doktorantka określiła cel i zakres swojej pracy.

Cel pracy uwzględnia niezwykle istotny problem związany niewystarczającą ilością eksperymentalnych danych termodynamicznych danych lub wręcz brakiem dla wielu ważnych układów fazowych. W związku z tym Doktorantka postawiła sobie za cel wyznaczenie istotnych właściwości termodynamicznych dla układu dwuskładnikowego Li-Sb i trójskładnikowego Li-Pb-Sb, w tym:

- entalpii mieszania ciekłych roztworów Li-Sb i entalpii tworzenia faz międzymetalicznych w tym układzie
- aktywności Li w ciekłych roztworach Li-Sb
- oraz entalpii mieszania ciekłych roztworów Li-Pb-Sb.

Plan tych badań Doktorantka podzieliła na 3 etapy, co niewątpliwie uporządkowało pracę i usprawniło realizację celu badań.

Brak tezy nie umniejsza wartości pracy, gdyż moim zdaniem w większości prac doktorskich tezy, jeśli już są to są formułowane sztucznie po zakończeniu etapu badań, a przez to są albo trudne do dowiedzenia lub trywialne.

Kolejnym rozdziałem przedstawionym w dysertacji są obejmujące 12 stron "Materiały i metody pomiarowe". Doktorantka przedstawia w tym rozdziale metody przygotowania próbek do pomiarów kalorymetrycznych i pomiarów sił elektromotorycznych oraz procedury, jakie zastosowała do badań stopów metalicznych.

Należy tu podkreślić, że przygotowanie próbek stopów z litem jest szczególnie trudne ze względu na dużą reaktywność litu z N_2 , O_2 i H_2O . Tylko zastosowanie odpowiedniej komory manipulacyjnej i metody przenoszenia próbek z Li do urządzeń pomiarowych pozwoliło na uzyskanie precyzyjnych rezultatów badań termodynamicznych faz w układach z litem. Ponadto w zakresie podwyższonej temperatury, tak ołów, jak i antymon charakteryzują się stosunkowo wysoką prężnością par, co może być przyczyną istotnych błędów systematycznych.

Na wstępie mam dwie uwagi:

- W opisie procesu przygotowania próbek dziwi mnie zastosowana temperatura miedzianej kolumny z miedzią katalityczną. Praktyka eksperymentalna zaleca zastosowanie w takim przypadku temperatury z przedziału $400\text{-}420^\circ\text{C}$ ($673\text{-}693\text{ K}$), a nie tak jak w recenzowanej pracy 200°C (473 K).

- Proszę też o informację, jak stwierdzono (jeśli stwierdzono) brak rozpuszczalności wolframu w roztworach Li-Sb?

W kolejnym podrozdziale pani Sylwia Terlicka opisuje szczegółowo proces kalibracji kalorymetru MHTC 96 (Setaram) podkreślając, że zastosowanie tradycyjnego materiału kalibracyjnego, jakim jest szafir było tu niemożliwe, ze względu na jego reaktywność z litem. Zamiast niego zastosowano jeden z metali składowych badanych stopów. Pytanie brzmi, na jaki efekt cieplny było kalibrowane to urządzenie?

W podrozdziale o badaniach entalpii tworzenia związków międzymetalicznych sposób zapisu reakcji (1) sugeruje, że ΔH^{ef} jest zdefiniowane na mol związku, a nie na mol atomów, co wynika ze wzoru numer (2). Można uniknąć takich błędów rozdzielając wzory reakcji chemicznych od wzorów termodynamicznych, tak jak w równaniu (2). Trzeba dodać, że wzór (2) jest słuszny, tylko gdy składniki związków nie podlegają przemianom alotropowym.

Kolejną część pracy poświęcono opisowi metody pomiaru SEM. Doktorantka opisała tu szczegółowo jakie warunki powinny być spełnione, aby otrzymać wiarygodne wyniki oraz własną procedurę wyznaczenia zależności temperaturowej funkcji $E(T)$. Zamieściła też schemat ogniwa i jego szkic graficzny, które pomagają lepszemu zrozumieniu zasady pomiaru. Doktorantka zwraca tu też uwagę na najważniejsze dane termodynamiczne, które można obliczyć z wyznaczonej SEM jako funkcji temperatury.

Warto tu przypomnieć, że odwracalną pracę ogniwa sprawdza się nie tylko przez krótkotrwałe przyłożenie napięcia do jego elektrod, ale również z tego, czy SEM ogniwa pracuje odwracalnie w sekwencjach wzrostu i obniżania temperatury.

W kolejnym podrozdziale opisano pomiary zależności SEM od stężenia miareczkowanego składnika. Określono dokładnie jakie dane topologiczne można wyznaczyć na podstawie obserwacji zmiany $SEM(x_{Li})$ w stałej temperaturze. Lektura tej części nasuwa jednak pytanie, czy na pewno stosuje się do miareczkowania kulometrycznego prąd zmienny? Ponadto nie podano jaki był czas kolejnych etapów titrowania?

W opisie metod dyfrakcyjnych brak choćby skróconej informacji, jaki jest związek równania Bragga (18) z dyfraktogramem. Można było to powiązać z zademonstrowaniem i opisem wykresów typu Rys. 9, czy 10.

W rozdziale szóstym Doktorantka przedstawiła wyniki badań eksperymentalnych właściwości termodynamicznych faz w układach Li-Sb i Li-Pb-Sb w postaci tabeli i wykresów. Przedyskutowała także otrzymane wyniki analizując rezultaty swych badań i porównując je z danymi literaturowymi. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w niniejszej pracy została po raz pierwszy wyznaczona kalorymetrycznie standardowa entalpia tworzenia Li_2Sb .

Niestety i tu Doktorantka nie ustrzegła się błędów. Zdanie III na stronie 38 jest mało zrozumiałe. Ponadto z trzech serii pomiarowych błąd oszacowania średniej powinien zostać wyznaczony metodą Studenta-Fishera określania błędów małej serii pomiarów. Jaki został tu założony poziom ufności?

Czy całkowity błąd entalpii tworzenia został wyznaczony metodą propagacji błędów z uwzględnieniem błędów wyznaczenia efektów cieplnych w kalorymetrze, błędów określenia $\Delta H_i^{T_p \rightarrow T_k}$ oraz błędów wyznaczenia ΔH_{top_i} ?

W dyskusji wyników niepokoją próby porównywania wartości eksperymentalnych z obliczonymi z różnych ekstrapolacji. Zwykle kończą się one niepowodzeniem ze względu na różnice wielokrotnie przekraczające błędy pomiarowe.

Proszę przybliżyć, co Doktorantka rozumie pisząc o braku zmienności ciepła właściwego w zdaniu: „Ze względu na brak zmienności ciepła właściwego substancji możliwe było zastosowanie liniowej ekstrapolacji wartości entalpii stałego Li lub Sb.”

Proszę także wyjaśnić jak oszacowano niepewność pomiarową ułamka molowego X_{Sb} w tabeli 4 i dlaczego jego jednostką są kJ?

Ponadto, czy ma sens określenie niepewności pomiarowej entalpii H_R na 2 J, gdy z praktyki pomiarowej wiadomo, że błąd pomiarowy w badaniach kalorymetrycznych (drop calorimetry) szacuje się na ok. 300-500 J? W obecnych badaniach kalorymetrycznych ustalono niepewność pomiarową cząstkowej molowej entalpii antymonu na 2.3-6.8 kJ, a litu na 0.4-0.5 kJ.

Z zamieszczonego w pracy wykresu fazowego Li-Sb (Rys. 4) wynika, że badania entalpii w tym układzie przeprowadzono praktycznie w całości dla obszaru dwufazowego, z wyjątkiem badań w temperaturze 922 K. Trudno więc mówić o pomiarach entalpii mieszania fazy bo mierzona entalpia w zakresie dwufazowym jest sumą ważoną entalpii mieszania fazy ciekłej i entalpii tworzenia związku Li_3Sb i zmienia się liniowo od likwidusu do stężenia związku stechiometrycznego. O efekcie tym Doktorantka napisała dopiero na str. 45 cytując pracę Yakymovycha z 2014 roku. Nie należy się też dziwić, że odstępstwa od idealności takiej sumy entalpii są ujemne. Entalpię mieszania definiuje się zwykle dla konkretnej fazy. Szczególnie opis faz roztworowych modelem substytucyjnym wymaga odniesienia efektu mieszania do ściśle określonej pojedynczej fazy. Wyniki entalpii mieszania uzyskane w układzie dwufazowym nie dają żadnych informacji o występowaniu asocjatów w fazie ciekłej i dalsze rozważania na ten temat uważam za czystą spekulację. Szkoda, że porównując na wykresie Rys. 11 entalpie mieszania wyznaczone w tej pracy z danymi Li i in. doktorantka nie zaznaczyła na nim zakres obszaru dwufazowego zgodnego z wykresem fazowym z Rys. 4.

Opisana przez Doktorantkę próba interpretacji końca zakresu stabilności fazy stałej i określenie w stałej temperaturze pomiaru entalpii mieszania punktu na likwidusie jest jak najbardziej poprawna, choć zwykle służy do określenia przedziału, w którym kończy się ta stabilność. Sytuację poprawia interpretacja zależności cząstkowej molowej entalpii określonego składnika stopu lub obu na raz. Na wykresie Rys. 12 wyraźnie widać zmianę nachylenia zależności stężeniowej cząstkowej molowej entalpii litu w zakresie 0.42-0.44 ułamka molowego Sb.

Z faktu obserwacji stałej entalpii cząstkowej antymonu w zakresie błędu pomiarowego Doktorantka wyciągnęła prawidłowy wniosek, że sugeruje on występowanie w zakresie pomiarowym obszaru dwufazowego. Trudno też nie zgodzić się z autorką pracy, że bardzo wąski zakres roztworu ciekłego od strony litu w temperaturze 1024 K nie pozwala na wyznaczenie likwidusu z dokładnością lepszą niż w metodzie DTA.

W podrozdziale 6.1.3 Doktorantka opisała badania siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z elektrolitem przewodzącym litem dla wybranych stopów Li-Sb. Pomiaru wykonano dla określonych stężeń Li oraz z zastosowaniem titracji kulometrycznej. W części początkowej Doktorantka opisała procedurę pomiaru SEM i porównała je z danymi literaturowymi uzyskanymi podobną metodą. W tej części za szczególnie cenne uważam zestawienie na wykresie Rys. 13 temperaturowej zależności badanej SEM dla stopów w zakresie $x_{Li} \in [0.05, 0.70]$.

Niepokój budzą tu jednak różnice SEM uzyskane dla nagrzewania i chłodzenia ogniwa dla stopów w zakresie od 0.05 do 0.30 X_{Li} . W czasie obrony proszę o dokładniejszą analizę tego faktu i jego wpływu, poza przechłodzeniem, na dokładność wyznaczenia końca zakresu dwufazowego.

Korzystając z faktu, że raptowne zmiany w nachyleniu SEM jako funkcji temperatury wskazują przemiany fazowe lub punkty jednozmiennicze, Doktorantka z powodzeniem przeprowadziła weryfikację danych topologii układu fazowego. W tej części pracy nie jest jednak jasne jakie dwa typy przejść fazowych Doktorantka miała na myśli opisując na str. 50 zmiany nachylenia zależności temperaturowej SEM.

W tabeli 6 Doktorantka zawarła porównanie otrzymanych wartości temperatury reakcji niezmiennej w układzie Li-Sb z danymi literaturowymi, ale nie podała z jaką dokładnością wyznaczyła swe dane.

Otrzymane wyniki SEM w zakresie roztworu ciekłego autorka pracy opisała metodą regresji liniowej w stosunkowo wąskich zakresach temperatury, a wyniki zestawiała w kolejnej tabeli.

Następnie na wykresach Rys. 16-21 przedstawiła kolejno obliczone na tej podstawie właściwości termodynamiczne litu w ciekłych roztworach: aktywności litu, cząstkową molową energię swobodną Gibbsa litu, nadmiarową energię swobodną Gibbsa Li, cząstkowe molowe entalpię i entropię Li oraz nadmiarową molową entropię Li, które porównano tu z danymi z pracy Kane i in. Dużo większą wartość poza pokazaniem wyników obliczeń miałyby tu dyskusja otrzymanych zależności stężeniowych danych termodynamicznych w kontekście zmian oddziaływań w roztworach Li-Sb.

W kolejnym kroku Doktorantka wyznaczyła maksymalną rozpuszczalność litu w stałym antymonie metodą opisaną przez zespół prof. Sadowaya z MIT, ale nie podała jaka jest dokładność takich szacunków. W metodzie tej zakłada się, że solidus od strony (Sb) zmienia się liniowo z temperaturą do punktu maksymalnej rozpuszczalności granicznej. Niestety opis tej metody w niniejszej pracy nie ułatwia błąd we wzorze (26).

W kolejnym podrozdziale części opisującej rezultaty badań Doktorantka przedstawiła wyniki badań kalorymetrycznych dla układu trójskładnikowego Li-Pb-Sb. Wykonała ona badania entalpii mieszania w dwóch temperaturach 923 K i 1023 K dla 11 cięć tego układu: 6 dla stałych proporcji molowej Pb/Li, i po trzy dla stałych proporcji molowych Pb/Sb i Sb/Li.

W pierwszym etapie Doktorantka porównała entalpię mieszania z układów dwuskładnikowych Li-Pb i Li-Sb z dostępnymi danymi z literatury, w tym z danymi z niniejszej pracy dla układu Li-Sb. Porównanie to opisano zdaniem: „uzyskane eksperymentalne wartości entalpii mieszania dla układów dwuskładnikowych są zbliżone i zgodne z wartościami literaturowymi...”. Nie sposób nie zadać tu pytania jaka jest realna liczbowa ocena tych „zbliżonych i zgodnych” wartości entalpii mieszania?

Opisując rezultaty badań entalpii mieszania fazy ciekłej w układzie Li-Pb-Sb autorka pracy ponownie snuje rozważania na temat tworzenia się asocjatyw w fazie ciekłej na podstawie rezultatów uzyskanych dla serii pomiarowych A-F i J-L i danych literaturowych. Doktorantka cytuje tu dyskusyjne wyniki prac Ruppersberga [75Rup, 84Rup], z których wynika, że w fazie ciekłej występują asocjaty fazy Li_4Pb , która to faza topi się niekongruentnie. Zdecydowanie bardziej prawdopodobne są wyniki pracy Predela i Oehme [79Pre], gdyż to faza Li_7Pb_2 jest fazą kongruentną. W zamieszczonych wynikach entalpii mieszania serii A-F wraz ze zmianą stężenia litu zmienia się położenie minimum $\Delta_{mix}H$, co nie wskazuje na występowanie asocjatyw trójskładnikowych. Tak więc jedynym argumentem na występowanie asocjatyw w ciekłym roztworze trójskładnikowym są dane literaturowe Li i Zhanga. Eksperymentalne zmiany entalpii mieszania wykazują na pewno ujemne odstępstwa od prawa Raoult'a w fazie ciekłej, ale mocno dyskusyjne są tu wnioski o tworzeniu się w niej asocjatyw.

Analizując rezultaty wyznaczonych cząstkowych entalpii molowych mieszania antymonu i litu, autorka zaobserwowała wyraźną skokową zmianę tej wielkości ze zmianą stężenia stopów. Wynik ten poglądowo ilustruje wykres Rys. 28, na którym duża zmiana cząstkowej molowej entalpii Sb w stopach Li-Pb-Sb wskazuje na prawdopodobną granicę zakresu jednorodnej fazy ciekłej (czyli punktu jednozmienniczego) np. likwidusu.

Warto tu zauważyć, że w roztworach metalicznych nie obserwuje się solwatacji, jak sugeruje Doktorantka, gdyż solwatacja występuje w rozpuszczalnikach jonowych. Modele stosowane do opisu metalicznych trójskładnikowych faz ciekłych to zwykle złożenie modeli substytucyjnych z układów dwuskładnikowych z ewentualnym uwzględnieniem tworzących się w nich elektrycznie obojętnych asocjatyw. Modele cieczy jonowych stosuje się natomiast do opisu roztworów zawierających cząsteczki naładowane np. roztworów tlenkowych.

W ostatnim siódmym rozdziale, Doktorantka zawarła podsumowanie swej pracy, w którym udowodniła, że zrealizowała cel niniejszej pracy. Uzyskane w pracy dane termodynamiczne i topologiczne posłużą do wiarygodnego zoptymalizowania parametrów modelowych energii swobodnej Gibbsa fazy układu Li-Pb-Sb i opracowania jego wykresu fazowego. Ponownie chcę podkreślić szczególne trudności doświadczalne badania stopów z litem, które wymagają bardzo dobrego opanowania odpowiednich technik eksperymentalnych.

Nie zgadzam się jedynie z wnioskami dotyczącymi asocjacji, których istnienie miałyby wynikać z rezultatów niniejszej pracy.

Zauważono też literówki i niezręczności językowe:

- str. 6 – $\Delta_{\text{mix}}H$ – „zmiana entalpii mieszania”. Powinno być, albo entalpia mieszania, albo zmiana entalpii związana z mieszaniem.
- str. 7 – „ I - natężenie prądu elektrycznego przepuszczanego ...” (*płynącego*)
- str. 9, II akapit – ...”źródłem energii, mogąącym przechowywać duże ilości energii elektrycznej, z późniejszym dostarczeniem, gdy jest potrzebna”...
- str. 10 – „(trwałość i zachowanie pojemności nawet po dłuższym czasie...” . Pojemność jest praktycznie wielkością stałą charakteryzującą ogniwo. Tu chodzi chyba o zachowanie ładunku.
- str. 11 – „... dla granicznego układu dwuskładnikowego Li-Sb i duże rozbieżności istniejących wartości,...” - co to za wartości?
- str. 12 – akap. II. – ostatnie zdanie akapitu jest niezrozumiałe.
- str. 13 – ostatnie zdanie I akapitu. Zgubiono słowo ciśnienia parcjalnego (lub prężności) w określeniu ilorazu definiującego aktywność składnika i .
 - ostatnie zdanie – Jak wyznaczono energie Gibbsa tworzenia fazy $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ i Li_7Pb_2 ?
- str. 16 – dół strony – ...”wyniki entalpii dla tego układu *zmierzone* w temperaturze....”
- str. 17 – środek strony – temperatura pokoju została wybrana jako poziom odniesienia, stąd powinno się raczej stosować pojęcie temperatura standardowa, zmniejsza to potoczność języka naukowego.
- str. 18 – ostatnia linia - ...” i charakteryzują się dobrą zgodnością.” Pytanie: zgodnością z czym?
- str. 21 – pierwsza linia - ...” dla układu Li-Sb, który nie potwierdzał dodatkowych faz ...”. *Nieścistość językowa*. Kształt układu może jedynie potwierdzać istnienie dodatkowych faz.
- str. 22 – Czy Kane i in. wyznaczyli cząstkową molową entalpię i entropię *mieszania* litu?
- str. 25 – stwierdzenie „domieszki O_2 , H_2O i N_2 ” sugeruje specjalny proces domieszkowania argonu. Wydaje mi się, że należy w tym kontekście użyć określenia zanieczyszczenia.
- str. 28 – efekt cieplny mierzony w kalorymetrze, a nie kalorymetrem.
- str. 30 – SEM to różnica potencjałów pomiędzy elektrodami *rozwartego* ogniwa.
- str. 31 – W równaniu (7) brak jest jednostki.
- str. 33 – A to przecięcie z osią $E(T)$ a nie Y, natomiast B to współczynnik kierunkowy określający kąt z osią T, a nie X.
 - nadmiarowy znak sumy we wzorze (11)
 - niezręczność językowa – „T to bezwzględna temperatura prowadzonego pomiaru.”
- str. 34 – M_{Li} to masa atomowa lub masa mola atomów Li. Masa molowa to masa jednego mola substancji chemicznej. Często mylona z masą atomową lub masą cząsteczkową, lecz liczbowo równa tym wartościom.
- str. 35 – Nie wyjaśniono symbolu y na wykresie Rys. 8, nie ma go też w spisie symboli.
- str. 41 – Nie jest jasne co zawiera dyfraktogram na wykresie Rys. 9. Opis raz zawiera tylko refleksy Li_3Sb , aby w następnym zdaniu zawierać dodatkowo refleksy Li_2Sb . Ostatni akapit powinien zostać dopracowany, bo jest mało zrozumiały. Proszę wziąć pod uwagę błąd pomiarowy XRD – ok. 4%.
- str. 43 - ...”w niniejszej pracy po raz pierwszy wyznaczono wartości entalpii mieszania w układzie Li-Sb metodą kalorymetryczną”. Na stronie 45 wyniki te porównano z danymi z pracy Li i in. [2017Li] wyznaczonymi również tą metodą.
- str. 48 – początek rozdziału 6.1.3 – za duży skrót myślowy: „Zależność siły elektrycznej od temperatury w układzie Li-Sb...”. SEM mierzymy dla ogniwa.
 - wykresy Rys. 16-21 – brak temperatury i stanu odniesienia w opisach wykresów.
- str. 58 – brak lewej strony równania we wzorze (25).
- str. 61 – „...”nie występuje zależność temperaturowa w badanym zakresie stężeń.” Pytanie: czego dotyczy brak zależności temperaturowej?

- str. 62 – brak danych dotyczących temperatury badań w podpisach pod wykresami (lub na nich) Rys. 23 i 24. A także Rys. 25-27.
- str. 63 – Dwa pierwsze zdania. Brak podkreślenia, że badania wykonano dla fazy ciekłej.
 - czwarte zdanie od góry – albo minimum albo punkt przegięcia.
- str. 73 – „ograniczenia wielkościowe śluzy”. Ograniczona wielkość śluzy.

Podsumowując, pomimo zauważonych w tekście pracy doktorskiej nieścisłości oceniam ją pozytywnie, a błędy edytorskie nie wpływają w istotny sposób na pozytywny odbiór pracy.

Wniosek końcowy

Praca doktorska mgr Sylwii Terlickiej jest wartościowym i oryginalnym opracowaniem naukowym. Temat podjęty przez Doktorantkę jest zasadny i spójny. Uzyskane wyniki stanowią ważne i wartościowe dane do dalszej analizy termodynamicznej, której końcem powinno być opracowanie krytyczne układu Li-Pb-Sb metodą Calphad. Doktorantka wykazała się umiejętnością planowania i wykonywania eksperymentów, interpretowania i krytycznej dyskusji wyników badań oraz formułowania logicznych wniosków. Ocena merytoryczna

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Sylwii Terlickiej pt. „*Właściwości termodynamiczne stopów Li-Pb-Sb.*”, w pełni spełnia warunki określone przez art. 14 i 15 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami (Dz.U. Nr 65, z dnia 16.04.2003, poz. 595). Tym samym wnoszę do Wysockiej Rady Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Terlickiej i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

