

Dr hab. inż. Ryszard Jan Barczyński, prof. P.G.
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 21.10.2024 r.

*Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandra Szpakiewicz-Szatana
z tytułem: „Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem szkieł
sodowo-fosforanowych i bizmutowych do zastosowań w urządzeniach
magazynujących i przetwarzających energię”.*

Praca doktorska mgr inż. Aleksandra Szpakiewicz-Szatana dotyczy wytwarzania i badania materiałów zaliczanych do grupy szkieł oraz opartych na nich materiałach kompozytowych. Wykazują one wiele interesujących właściwości strukturalnych i transportowych, które nie tylko są interesujące same w sobie z punktu widzenia naukowego, ale stwarzają możliwości licznych zastosowań praktycznych, między innymi jako materiały elektrodowe i elektrolity w ogniwach elektrycznych czy w czujnikach elektrochemicznych. Wybór tematyki pracy uważam za jak najbardziej uzasadniony.

Praca mgr. inż. Aleksandra Szpakiewicz-Szatana powstała na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Joniki Ciała Stałego, w którym już od wielu lat prowadzone są badania właściwości elektrycznych materiałów o różnej strukturze. Były one tematem wielu prac doktorskich oraz habilitacyjnych, Wydział jest pod tym względem jednostką wiodącą w Polsce.

Dorobek publikacyjny Autora jest znaczący, wykracza ponad typowe osiągnięcia doktorantów. Zawiera on współautorstwo czterech prac indeksowanych przez Scopus, a związanych z tematyką ocenianej rozprawy, oraz czterech prac bez takiego związku. Większość z nich została opublikowana w czasopiśmie z tak zwanej Listy Filadelfijskiej. W pięciu z nich doktorant jest pierwszym autorem. Ponadto Autor brał czynny udział w pięciu konferencjach naukowych.

Recenzowana rozprawa doktorska jest dosyć obszerna, liczy 156 stron, wliczając w to wykaz literatury zawierający 143 pozycje. Pod względem merytorycznym wybór pozycji literaturowych nie budzi większych zastrzeżeń, cytowane prace są reprezentatywne dla aktualnego stanu wiedzy w tematyce prezentowanej pracy. Przydało by się jednak parę starszych pozycji klasycznych, dyskutujących szczegóły mechanizmów przewodnictwa polaronowego. Odnośniki do pozycji literaturowych są sporządzone bardzo starannie.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały czwarty i piąty, w którym opisano procedury przygotowania próbek, wykonywania badań oraz ich dyskusję. Podsumowanie pracy i finalne wnioski przedstawiono w rozdziale szóstym.

Na początku pierwszego rozdziału Autor przedstawia motywację i cele pracy. Wśród istotnych kryteriów wyboru materiałów do badań znalazły się:

1. trudności i ryzyko związane z zastosowaniem kobaltu, manganu i niklu,
2. ograniczona podaż litu,
3. Poszukiwanie tańszych materiałów elektrodowych.

Motywacja jest jak najbardziej uzasadniona.

Do badań wybrano dwie w zasadzie dosyć różne grupy materiałów. Autor uzasadnia to badaniem zarówno potencjalnego materiału elektrodowego jak i materiału przeznaczonego na elektrolit. Ich podobieństwo jest na tyle niewielkie, że nie umożliwia analizy porównawczej. Praca zatem zawiera dwa praktycznie niezależne wątki.

Następnie krótko omówiono wybrane materiały katodowe. Ważne dla uzasadnienia prowadzonych badań jest uwypuklenie różnic pomiędzy strukturami fosfooliwinów litowych i sodowych.

Kolejną częścią jest omówienie odmian polimorficznych tlenku bizmutu (III), a także badań dotyczących sposobów stabilizacji fazy δ . W kolejnej części znajduje się krótki przegląd badań dotyczących nanokompozytów szklisto-ceramicznych. Zarówno ten podrozdział, jak i dwa poprzednie dotyczy w dużej mierze badań prowadzonych w Zakładzie Joniki Ciała Stałego.

Kończącą część rozdziału stanowi zdefiniowanie celu pracy. Budzi ono pewien niedosyt. Zakłada zbadanie wpływu ciśnienia na właściwości materiału, jednak bez hipotez jaki (i dlaczego) ten wpływ mógłby być.

W rozdziale drugim przedstawiono właściwości materiałów i zjawiska fizyczne badane w pracy.

Podrozdział 2.1 uważam za niepotrzebny. Przedstawia on elementarne informacje leżące u podstaw XRD i powinien być włączony do podrozdziału 3.1. Podobnie dalsza część tego rozdziału nie dostarcza praktycznie żadnych informacji oprócz zdefiniowania zjawisk i mogłaby być częścią rozdziału 3.2. Poprawiło by to spójność logiczną pracy, tym bardziej że opisane zjawiska nie są bezpośrednim obiektem badań, ale podstawą działania niektórych użytych metod. Recenzenta drażni też nieco uzasadnienie zjawisk rozpraszania dziewiętnastowiecznym pojęciem „dualizmu korpuskularno-falowego”.

Krótki podrozdział 2.2 dotyczy zagadnień stabilności termicznej i znajduje swoje uzasadnienie, w odróżnieniu od poprzedniej części jego włączenie do omówienia DTA byłoby trochę sztuczne.

Zasadniczą częścią tego rozdziału drugiego jest podrozdział 2.3 omawiający mechanizmy przewodnictwa elektrycznego. W punkcie 2.3.1 omówiono przewodnictwo hoppingowe. Opis jest bardzo uproszczony i zakłada, że energia aktywacji jest stała. Nie jest to prawda, już Mott zwracał uwagę, że zmienia się ona monotonicznie z temperaturą i interpretował ten fakt jako rezultat oddziaływania elektronu z fononami optycznymi. Wyprowadzone dla takiego przypadku przez Schnakenberga [J. Schnakenberg; The Hall coefficient of the small polaron; Zeitschrift für Physik A 185 (1965) 123-138] wyrażenie na energią aktywacji można zapisać następująco: $W = W_H \frac{4kT}{\hbar\omega_D} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_D}{4kT}\right) + W_D$, gdzie ω_D jest częstością Debye'a. Do przytoczonego przez Autora równania (2.5) zależność ta przybliży się w granicy wysokich temperatur. Istnieje też bardziej złożony model (Gorhama-Bergerona i Emina) uwzględniający oddziaływania wielo-fononowe, które powodują, że w praktyce również w wyższych temperaturach energia aktywacji nie jest stała. Przyjęcie stałej energii aktywacji hoppingu polaronów będzie miało konsekwencje w dalszej części pracy.

Również w części rozdziału dotyczącej przewodnictwa jonowego jedna z konkluzji budzi zastrzeżenia recenzenta. Dotyczy to stałości energii aktywacji w jonowych przewodnikach amorficznych. Nie jest to jedynie fakt doświadczalny, ale posiada on też podbudowę teoretyczną, na przykład w postaci klasycznie prostego i ugruntowanego modelu Andersona-Stuarta [O.L.Anderson, D.A.Stuart; Calculation of Activation. Energy of Ionic Conductivity in Silica ...; J. Am. Ceram. Soc 37 (1954) 573-580].

W części 2.3.3 Autor rozważa przewodnictwo mieszane i zupełnie słusznie zauważa, że prawdopodobieństwo zajścia efektów krzyżowych jest znaczne, a przy obecnym stanie wiedzy nie da się ich w zadowalający sposób ująć ilościowo.

Następnie (2.3.4) krótko omówiono przewodnictwo zmiennoprądowe z wykorzystaniem potęgowej zależności UDR (*universal dielectric response* albo *universal dynamic response*) Jonschera.

W podrozdziale 2.4 omówiono proces relaksacji dielektrycznej związany z polaryzacją jonową i wprowadzono pojęcie modułu dielektrycznego (Doktorant, nie wiedzieć czemu, używa niekiedy również określenia „modulus”). W rozdziale tym nieszczęśliwy jest podpis pod rysunkiem 2.5 w części dotyczącej składowej strat wynikającej z przewodnictwa stałoprądowego – na rysunku nie przedstawiono tego mechanizmu.

Rozdział trzeci omawia metody eksperymentalne zastosowane w pracy. Jego zawartość nie budzi zastrzeżeń.

Rozdział czwarty, pierwszy z zasadniczych, dotyczy badań przeprowadzonych w szkłach i nanokompozytach sodowo-żelazowo-fosforanowych.

Sekcje 4.1 i 4.2 przedstawiają syntezę szkieł i przebieg obróbki ciśnieniowej. Opis jest bardzo dobry i precyzyjny, umożliwił by powtórzenie przeprowadzonych badań. Świadczy to o przemyślanej i samodzielnej pracy Doktoranta.

W rozdziałach 4.3 i 4.4 opisano przeprowadzone badania XRD i DTA, a także przedstawiono przeprowadzone na ich podstawie wnioski prowadzące do wyboru metodologii wytwarzania dającej w wyniku pożądaną nanokompozyt. Wnioski są uzasadnione, a ciąg logiczny dobrze udokumentowany. Mikrostrukturę wytworzonych materiałów zbadaną za pomocą STM wraz z EDX.

Obszerny rozdział 4.6 przedstawia właściwości elektryczne materiałów sodowo-żelazowo-fosforanowych. Wyniki analizy przewodnictwa stałoprądowego podsumowano za pomocą wykresu Arrheniusa – rys. 4.13. Sam rysunek, jak i przedstawiona później dyskusja budzi pewne wątpliwości recenzenta.

1) Wyznaczanie energii aktywacji na drodze „graficznej”, poprzez styczną do krzywej, szczególnie w wypadkach wyraźnie ciągłych zmian nachylenia sprawia wrażenie postępowania nieco subiektywnego. Recenzent sugeruje w takich wypadkach numeryczne

policzenie pochodnej ($d \ln(\sigma T) / d (1/T)$). Powinno to rozwiązać wszelkie wątpliwości odnośnie stałości energii aktywacji i jej wartości. Szczególnie dotyczy to mechanizmu polaronowego, w którym energia aktywacji jest z natury funkcją temperatury.

2) Zastrzeżenie budzi stwierdzenie, że w temperaturach wyższych od połowy temperatury Debye'a energia aktywacji jest stała. Na rysunku raczej nie jest, teoretycznie również nie (dyskusja przy rozdziale 2).

3) Wydaje się, że niepotrzebnie został wprowadzony hopping o zmiennym zasięgu. Zakres temperatury pomiarów jest raczej zbyt wąski by otrzymać istotny fragment charakterystyki w tym reżimie przewodnictwa, a sama zmienność energii aktywacji jest wystarczająco wyjaśniona procesem konwencjonalnego hoppingu polaronów.

W dalszej części pracy przedstawiono procesy przewodzenia prądu przemiennego, częściowo w formalizmie modułu dielektrycznego, częściowo w bardziej konwencjonalnym ujęciu widma przewodności. Wniosek, że w przypadku kompozytu w wyższych temperaturach mamy do czynienia z przewodnictwem jonowym jest dobrze udokumentowany. Nieco ryzykowne jest stwierdzenie, że dynamika polaronu jest „większa” od dynamiki jonu, wszak ruchowi polaronu towarzyszy przemieszczenie kilku jonów w matrycy szkła. Na rysunku 4.19 przedstawiono wykładnik z zależności UDR. Warto by go porównać z wartościami występującymi w różnych procesach przewodnictwa (S.R. Elliott, *Advances in Physics*, **36** (1987) 135-218). Okazało by się wtedy, że otrzymana dla szkła zależność bardzo dobrze pasuje do mechanizmu hoppingu dużych polaronów w całym zakresie temperatury. Zaobserwowano wzrost przewodnictwa kompozytu w stosunku do szkła o dwa rzędy wielkości, a także wzrost przewodnictwa pod wpływem ciśnienia, co logicznie zinterpretowano.

Rozdział piąty, drugi z zasadniczych, dotyczy badań przeprowadzonych w szklach i nanokompozytach bizmutowo-glinowo-krzemianowych. Również i tutaj przedstawienie stosowanej techniki laboratoryjnej uważam za wzorcowe. Na podstawie bogatych badań termicznych i strukturalnych sporządzono mapę przemian fazowych p-T dla układu potrójnego o badanym składzie. Wraz z przeprowadzoną dyskusją jest to ciekawy element prezentowanej pracy.

Właściwości elektryczne omawia rozdział 5.7. zastosowane metody analizy przewodnictwa jonowego są klasyczne i nie budzą zastrzeżeń.

Zaobserwowano, że obróbka ciśnieniowa w zasadzie nie wpływa w korzystny sposób na przewodnictwo jonowe materiału. Wniosek, że stabilizację fazy δ -Bi₂O₃ można uzyskać za pomocą uwięzienia nanofazy w matrycy szklistej, a nie za pomocą domieszki Si jest istotną konkluzją tego rozdziału.

Reasumując: wykonane przez Doktoranta prace opisane w rozdziale czwartym i piątym oceniam wysoko, sprawiają one wrażenie kompleksowych i przeprowadzonych starannie. Zaznaczone wątpliwości są zupełnie naturalną konsekwencją trudności wynikających ze złożoności procesów elektrycznych występujących w badanych materiałach. Zgłoszone uwagi mają w części charakter polemiczny.

Ostatni szósty rozdział stanowi podsumowanie badań opisanych w poprzednich dwóch rozdziałach i zebrane wnioski końcowe. Są one logiczne, dobrze uzasadnione i znajdują oparcie we wcześniej przedstawionych badaniach. Niestety, ze względu na niezbyt dobitnie sformułowany cel pracy i tezy badawcze oraz różnorodność badanych materiałów (co uniemożliwia analizę porównawczą) sprawiają wrażenie nieco chaotycznych.

Podsumowanie.

Praca napisana jest poprawnym i klarownym językiem, dobrze się ją czyta. Autor wykazał umiejętności logicznego wyjaśniania omawianych zagadnień. Wyczerpująco i na właściwym poziomie szczegółowości prezentowane są wyniki przeprowadzonych badań. Wnioski wyciągnięte z dyskusji badań są logiczne. Prezentowany materiał doświadczalny jest znaczny. W opinii recenzenta spójność pracy psuje trochę omawianie dwóch niezależnych grup materiałów.

Za szczególnie warte podkreślenia elementy pracy uważam:

1. Staranną i dobrze opisaną technikę eksperymentalną.
2. Kompleksowy zakres prowadzonych badań.

Przedłożona rozprawa stanowi samodzielne i kompetentne rozwiązanie postawionych problemów. Dowodzi ona umiejętności skutecznego prowadzenia pracy naukowej przez Autora oraz teoretycznych i praktycznych umiejętności dotyczących wytwarzania materiałów

oraz badania i analizy ich właściwości. Opisane niedociągnięcia nie mają znaczenia dla pozytywnej całościowej oceny pracy.

W konkluzji mej oceny stwierdzam, że przedłożona praca „Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem szkieł sodowo-fosforanowych i bizmutowych do zastosowań w urządzeniach magazynujących i przetwarzających energię” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom na stopień doktora określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668) wraz z późniejszymi poprawkami (tekst jednolity Dz. U. 2023 poz. 742). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Aleksandra Szpakiewicz-Szatana do dalszego toku przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'AS' or similar initials, located at the bottom right of the page.