



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**AGH**

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. inż. Wojciech Zając, prof. AGH  
Wydział Energetyki i Paliw  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w  
Krakowie  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
tel. 12-617-47-51  
e-mail: [wojciech.zajac@agh.edu.pl](mailto:wojciech.zajac@agh.edu.pl)

Kraków, 8 grudnia 2024 r.

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

**1) Podstawa opracowania**

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej na podstawie art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

**2) Tematyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Aleksandra Szpakiewicza-Szatana została wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej oraz w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem promotorów prof. dr hab. Jerzego E. Garbarczyka oraz prof. dr hab. Sylwestra J. Rzoski. Rozprawa dotyczy wytwarzania, struktury i właściwości elektrycznych amorficznych szkieł i nanokompozytów w układach sodowo-żelazowo-fosforanowych oraz bizmutowo-glinowo-krzemianowych z myślą o ich przyszłych zastosowaniach w sodowych ogniwach elektrochemicznych i stałotlenkowych ogniwach paliwowych.

Podjęta tematyka jest istotna i aktualna z punktu widzenia możliwości zastosowania badanych materiałów w systemach magazynowania i konwersji energii, w szczególności akumulatorów elektrochemicznych i ogniw paliwowych. Ze względu na szybki wzrost zapotrzebowania na przenośne urządzenia elektryczne i elektroniczne, upowszechnienie elektromobilności związane z ograniczeniami emisji zanieczyszczeń powietrza i gazów cieplarnianych oraz upowszechnienie odnawialnych źródeł energii wymagających sprzężenia z tanimi i wydajnymi układami magazynowania energii w celu poprawy synchronizacji produkcji i zużycia energii systemy te są obecnie jednymi z najszybciej rozwijających się obszarów techniki. Warto podkreślić, że rozwój układów magazynowania i konwersji energii

jest w dużej mierze warunkowany opracowaniem nowych materiałów, do czego przyczyniają się badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy. Ponadto, wyniki prezentowane w tej rozprawie mają bardziej fundamentalne znaczenie z uwagi na pogłębienie zrozumienia relacji pomiędzy czynnikami zewnętrznymi, jak temperatura i ciśnienie, a przemianami fazowymi i procesami krystalizacji szkieł.

### 3) Charakterystyka rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Aleksandra Szpakiewicza-Szatana liczy 156 stron i składa się z 6 rozdziałów, bibliografii, spisu rysunków i tabel oraz trzech dodatkowych podrozdziałów przybliżających czytelnikowi podstawowe pojęcia. Tekst jest wzbogacony przez 68 rysunków i 9 tabel, a bibliografia liczy 143 pozycje.

W rozdziale 1. doktorant przedstawia motywację stojącą za podjętymi badaniami, która opiera się przede wszystkim na poszukiwaniach nowych materiałów elektrodowych i elektrolitów stałych dla ogniw elektrochemicznych. W rozdziale tym opisane zostały podstawy działania akumulatorów typu Li-ion, Na-ion i stałotlenkowych ogniw paliwowych. Następnie autor krótko scharakteryzował wybrane grupy fosforanowych materiałów katodowych dla ogniw Li-ion i Na-ion oraz tlenki bizmutu jako elektrolity stałe. W dalszej części zostały opisane krótko wcześniejsze prace w Zespole Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej w zakresie otrzymywania nanokompozytów szkło-krystalicznych, w tym z układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Rozdział ten kończy się jasnym zdefiniowaniem celu pracy jako zbadania wpływu obróbki ciśnieniowo-termicznej (HPHT) na właściwości  $\text{NaFePO}_4$  oraz kompozytów na bazie  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Rozdział 2. definiuje i opisuje podstawowe pojęcia i metody pomiarowe w zakresie budowy krystalicznej/amorficznej, mikrostruktury oraz stabilności termicznej, a także przewodnictwa elektrycznego, w tym elektronowego, jonowego i mieszanego elektronowo-jonowego, i przenikalności dielektrycznej. Szczególny nacisk jest położony na zależności częstotliwościową i temperaturową tych ostatnich cech.

Rozdział 3. przedstawia metodykę i aparaturę w zakresie obróbki ciśnieniowo-termicznej próbek wykorzystanych do badań, w szczególności są to techniki proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej i analizy termicznej, szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej oraz spektroskopii impedancyjnej. Rozdział jest napisany szczegółowo i podaje najważniejsze informacje pozwalające na odtworzenie przeprowadzonych badań.

Rozdziały 4. i 5. stanowią główną część pracy, w której autor prezentuje wyniki badań i przeprowadza ich analizę i dyskusję. W rozdziale 4. szczegółowo opisano syntezę szkieł o nominalnym składzie  $\text{NaFePO}_4$  oraz ich obróbkę wysokociśnieniową. Na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej autor wykazał, że w zależności od wykorzystanego sposobu chłodzenia stopu i następnie obróbki ciśnieniowo-temperaturowej można uzyskać różne formy materiału o wypadkowym składzie  $\text{NaFePO}_4$ , poczynając od próbek amorficznych uzyskanych przy chłodzeniu na płycie miedzianej przez jednofazowe o strukturze marylcytu przy chłodzeniu na płycie stalowej, aż do nanokompozytu zawierającego fazy alluaudytu  $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$  i NASICONu  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Należy podkreślić, że dzięki umiejętnemu sterowaniu parametrami wytwarzania oraz obróbki ciśnieniowo-termicznej autor opracował

skuteczną metodę kontrolowania składu fazowego w układzie szkieł Na-Fe-PO<sub>4</sub>. Wyniki badań dyfrakcyjnych zostały uzupełnione przez pomiary metodą różnicowej analizy termicznej, która umożliwiła potwierdzenie obecności fazy szklistej oraz dodatkowo pozwoliła na wyznaczenie temperatur przejścia szklistego i krystalizacji. Dzięki zastosowaniu metody skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą składu pierwiastkowego zobrazowano mikrostrukturę uzyskanych materiałów. Jedną z cech ważnych z punktu widzenia zastosowania materiału w ogniwie elektrochemicznym typu Na-ion jest mechanizm przewodnictwa elektrycznego oraz wartości przewodności jonowej i elektronowej. Należy pamiętać, że w typowym mechanizmie reakcji elektrodowej w ogniwie Na-ion opartym na procesie interkalacji/deinterkalacji zachodzi proces ambipolarnej dyfuzji jonowo-elektronowej limitowany niższą ze składowych przewodnictw, a zatem określenie, a w dalszej perspektywie kontrolowanie, tych parametrów jest kluczowym aspektem projektowania nowych materiałów dla ogniw sodowo-jonowych. Pomiary widm przenikalności elektrycznej pozwoliły autorowi na wyznaczenie wartości przewodności elektrycznej w funkcji temperatury dla próbki amorficznej oraz dla nanokompozytu, a także na odseparowanie składowych przewodnictw elektrycznego związanych z migracją jonów sodu i elektronów oraz na oszacowanie wartości energii aktywacji dla obu tych procesów. Dzięki przeprowadzonym pomiarom wykazano, że dzięki procesowi nanokrystalizacji i uzyskaniu nanokompozytu złożonego z alluaudytu i NASICONu przewodność elektryczna w badanym układzie wzrosła o około 2 rzędy wielkości w temperaturze pokojowej przy jednoczesnym wzroście liczby przenoszenia jonów sodu. Badana struktura krystalicznej i pomiary termiczne zostały dodatkowo rozszerzone na układ NaFePO<sub>4</sub> wzbogacony wanadem, który jednak nie został opisany w rozdziałach opisujących morfologię i właściwości elektryczne, co autor pozostawia bez komentarza.

Rozdział 5 dotyczy szkieł z układu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> i wytworzonych z nich nanokompozytów. W tym przypadku nanokompozyty zostały wytworzone na dwa sposoby: przez działanie wysokim ciśnieniem i temperaturą na materiał amorficzny oraz przez działanie wyłącznie temperaturą pod ciśnieniem atmosferycznym. Dzięki połączeniu technik XRD i DTA zaproponowano diagram fazowy temperatura-ciśnienie dla badanego składu. Uważam, że diagram ten jest jednym z ciekawszych osiągnięć niniejszego doktoratu. Stosując metodę skaningowej mikroskopii elektronowej zaobserwowano nanokrystalicytę fazy δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utworzone w procesie HPHT. Należy podkreślić, że ta odmiana polimorficzna Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w formie trwałej występuje jedynie w wąskim zakresie temperatur 730 – 824°C, ale charakteryzuje niezwykle wysoką przewodnością jonów tlenu. Przeprowadzone pomiary na próbkach szklistych, poddanych nanokrystalizacji bez udziału wysokiego ciśnienia oraz poddanych wcześniejszej obróbce ciśnieniowo-temperaturowej wykazały, że w próbce po nanokrystalizacji w ciśnieniu poniżej 400 MPa udało się ustabilizować fazę δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do temperatury pokojowej. Pomiary wykazały, że w próbkach zawierających δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wartość przewodności elektrycznej jest wyższa o około 2 rzędy wielkości w stosunku do próbki szklistej. Co ciekawe zaobserwowano, że faza δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zakresie niskich temperatur charakteryzuje się znacznie wyższą wartością energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego, mogącą sugerować występowanie dodatkowego uporządkowania w podsioci tlenowej.

Rozdział 6. Przedstawia wnioski końcowe i podsumowanie. W części tej autor zwięźle zbiera i porządkuje najważniejsze obserwacje i wnioski płynące z przedstawionych badań.

Praca kończy się bibliografią, spisem rysunków i tabel oraz trzema dodatkami A.1 – A.3, w których autor streszcza wiadomości o mechanizmach polaryzacji elektrycznej, modelach

relaksacji dielektrycznej oraz o częstotliwościowej zależności impedancji obwodów elektrycznych. Obecność tych dodatków jest uzasadniona treścią pracy i może ułatwić lekturę całości.

#### 4) Ocena merytoryczna

Oceniam, że najważniejszymi spośród przedstawionych wyników w pracy doktorskiej Aleksandra Szpakiewicza-Szatana są:

- Opracowanie metodyki wytwarzania materiałów nanokompozytowych o kontrolowanym składzie fazowym i przewodnictwie jonowo-elektronowym (Na-Fe-PO<sub>4</sub>) i jonowym Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.
- Systematyczne zbadanie wpływu temperatury i ciśnienia na proces nanokrystalizacji szkielez z układów: Na-Fe-PO<sub>4</sub> oraz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oraz mechanizm i wysokość przewodnictwa elektryczne otrzymanych materiałów.
- Opracowanie mapy przemian fazowych względem temperatury i ciśnienia dla układu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.
- Opracowanie sposobu stabilizacji fazy δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do temperatury pokojowej przez kontrolowaną nanokrystalizację oraz wykazanie różnic pomiędzy tą fazą, a jej analogiem obserwowanym powyżej 730°C.

#### 5) Komentarze i pytania

W trakcie lektury pracy zauważyłem kilka niejasności bądź otwartych kwestii, które chciałbym tutaj poruszyć z prośbą o ustosunkowanie się w trakcie publicznej obrony:

1. Czy obserwowane przemiany zachodzące pod wpływem ciśnienia i temperatury są odwracalne? Czy otrzymane materiały są trwałe, czy metatrwałe? Jak ten aspekt wpływa na ich potencjalne zastosowania?
2. Podane wartości typowej pojemności elektrochemicznej tryfilitu LiFePO<sub>4</sub> (str. 13) są dosyć niskie. Można znaleźć wiele prac podających pojemności w zakresie 150 – 170 mAhg<sup>-1</sup> np. B. Chacko, M. W (2024) <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112851>. Czy jest jakieś uzasadnienie przytoczonych liczb?
3. Str. 54. Nie jest jasne jaka była atmosfera podczas wytopu szkielez z układu Na-Fe-PO<sub>4</sub>. Czy zaproponowany mechanizm reakcji FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> z pośrednim wydzielaniem metalicznego sodu i żelaza, a finalnie także wodoru został potwierdzony? Czy nie jest bardziej prawdopodobny mechanizm z udziałem odpowiednich tlenków: Na<sub>2</sub>O, FeO i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?
4. Biorąc pod uwagę dużą reaktywność stopionych tlenków w stosunku do tygli porcelanowych, opisaną w rozdziale 4.5 oraz 5, czy autor rozważał możliwość reakcji pomiędzy stopionymi tlenkami w czasie wytwarzania szkielez z układu Na-Fe-PO<sub>4</sub> i Na-Fe-V-PO<sub>4</sub>, a płytami stalowymi i miedzianymi używanych do szybkiego ochładzania stopów?
5. Str. 61. Autor opisuje przesunięcie wartości przejścia szklistego w stronę wyższych temperatur pod wpływem wysokiego ciśnienia. O ile wspomniana zmiana temperatury krystalizacji jest łatwo zauważalna, o tyle wyznaczenie temperatury przejścia

szklistego w przypadku próbki badanej pod ciśnieniem 1 GPa wydaje się być trudne. Czy autor próbował oszacować dokładność podanej wartości?

6. Str. 63. Rys. 4.7. Na jakiej podstawie przypisano kolory do faz NASICONu i alluaudytu? Wielkości krystalitów faz NASiCONu i alluaudytu wyznaczone metodą dyfrakcyjną są znacznie mniejsze niż ziarna obserwowane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, a z przedstawionego opisu nie wynika czy pomiary EDX potwierdziły sugerowany rozkład pierwiastków, gdyż podano jedynie wartości uśrednione dla całej analizowanej powierzchni.
7. Str. 63. Czy obecność Si, a także pozostałych pierwiastków pochodzących z tygla może wpływać na proces krystalizacji i właściwości badanych układów?
8. Czy podążając za interpretacją zaproponowaną przez autora związaną ze zmianą udziału przewodnictwa jonowego i elektronowego pod wpływem działania wysokiego ciśnienia a przez to zmiany odległości międzyatomowych: czy autor próbował wyznaczyć odległości międzyatomowe z pomiarów dyfrakcyjnych, aby potwierdzić lub wykluczyć tę hipotezę? Czy autor rozważał alternatywną interpretację, że zmiana nachylenia zależności związana jest z udziałem dwóch faz NASiCONu i alluaudytu w nanokompozycje? Komentarz autora na stronie 75 sugeruje taką możliwość.
9. Rozdz. 5.1. Czy zastosowana procedura wytwarzania szkieł z układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  polegająca na kontrolowanej reakcji stopionego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ze ściankami tygla jest powtarzalna? Czy autor rozważał, czy można byłoby ją zastąpić procedurą polegającą na zastąpieniu tygla porcelanowego przez nieaktywny, a zastąpieniu go przez intencjonalny dodatek tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  w odpowiedniej proporcji?
10. Rozdz. 5. W przypadku wykresów Arrheniusa przedstawiających wyniki pomiarów przewodnictwa materiałów z układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  autor czasami stosuje układ  $\text{Log}(\sigma)=f(1000/T)$  (jak sam pisze „dla łatwiejszej oceny przewodności”), a czasami układ  $\text{Log}(\sigma T)=f(1000/T)$ , bardziej poprawny dla przewodników jonowych. Czy dobór układu współrzędnych ma związek z przypuszczalnym udziałem składowej elektronowej w badanych próbkach szklistych i krystalicznych z tego układu? Czy autor rozważał jak liczby przenoszenia jonów tlenu i elektronów zmieniają się w trakcie opisywanych przemian?

Chciałbym w tym miejscu podkreślić, że postawione pytania nie umniejszają wagi uzyskanej wiedzy i nie podważają w żaden sposób merytorycznych aspektów rozprawy, a mają na celu zaproszenie do dyskusji naukowej.

Poza powyższymi pytaniami natury merytorycznej można zauważyć, że w pracy pojawiła się pewna liczba literówek oraz że określenia stosowana przez autora są w niektórych częściach nieco nieprecyzyjne lub żargonowe, co może utrudniać odbiór pracy przez mniej zorientowanego w tym zakresie czytelnika, przykładowo:

Str. 15. Określenia „amorfizowany marylcyt domieszkowany węglem (20%)” oraz „nanoklastry  $\text{NaFePO}_4$  domieszkowanych węglem” są nieprecyzyjne. Węgiel stosowany jest tutaj raczej jako makroskopowy dodatek poprawiający przewodnictwo, niż domieszka w rozumieniu teorii półprzewodników.

Str. 15. Wyjaśnienie ogólnego wzoru chemicznego materiałów z grupy NASION:  $\text{Na}_{1+y}\text{Me}_2\text{X}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  [...], jest niepoprawne. Podana stechiometria jest zachowana kiedy X jest pierwiastkiem 4-wartościowym, np.  $\text{Si}^{\text{IV}}$ , a nie jak podaje autor fluorem lub fosforem.

Str. 17. Określenie „kationy wielościenne” jest niewłaściwe.

Str. 17. Fragment „Z prowadzonych badań nad pojemnością grawimetryczną alluaudytyw uzyskano wartości z zakresu 50 – 140 mAhg<sup>-1</sup>” jest nieprecyzyjny, ponieważ z kontekstu nie wynika dla jakiego składu chemicznego zostały wyznaczone te wartości, a wcześniejsze akapity pokazują, że ta struktura może występować dla wielu różnych związków chemicznych.

Str. 19. Opis „komórka elementarna [...] jest zbudowana z tetraedrów BiO<sub>4</sub> [...], a za symetrię kubiczną odpowiadają grupy BiO<sub>3</sub>” jest niejasny.

Str. 44. „na badane próbki została napyłona próżniowo cienka warstwa przewodzącego grafitu”. Czy autor potwierdził, że napyłony węgiel miał strukturę grafitu? Czy nie bardziej poprawne byłoby ogólne określenie „cienka warstwa przewodzącego węgla”?

Strona 53. Tabela 4.1 Wzór chemiczny „NaFe<sub>0,85</sub>V<sub>0,10</sub>FePO<sub>4</sub>” jest niepoprawny.

Strona 59. Opisując termogramy materiałów z układu Na-Fe-PO<sub>4</sub> i Na-V-Fe-PO<sub>4</sub> zestalonych na płytach stalowych autor błędnie użył określenia „czysty fosfooliwin sodowy”, chociaż we wcześniejszym rozdziale wykazał, że struktura krystaliczna tej próbki to marylcyt.

Do wyrażania temperatury Autor stosuje zamiennie stopie Celsjusza i Kelwiny, w niektórych rozdziałach zdarza się to nawet w obrębie tego samego akapitu (np. wartości temp. Curie na str. 99), co utrudnia śledzenie opisywanych zależności.

Str. 93. Nie jest jasne skąd wynika różnica wartości parametrów sieciowych fazy δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyznaczone z wzoru Bragga oraz przy pomocy programu HighScore. Jaka jest metodyka wyznaczania parametrów w tym programie i która z tych wartości jest bardziej wiarygodna.

## 6) Wniosek końcowy

Na podstawie powyższego mogę z całą pewnością stwierdzić, że przedstawiana do recenzji rozprawa doktorska Aleksandra Szpakiewicza-Szatana spełnia wymogi stawiane w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku, w szczególności rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną autora, w szczególności w zakresie szklistych i nanokrystalicznych przewodników jonowych i jonowo-elektronowych. Ponadto dysertacja jasno wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie pogłębionego zrozumienia wpływu ciśnienia i temperatury na przemiany fazowe, strukturę krystaliczną, mikrostrukturę oraz właściwości dielektryczne i transportowe szklistych i nanokrystalicznych materiałów z układów Na-Fe-PO<sub>4</sub> oraz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Doktorant jest współautorem 8 prac opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych w tym czterech w zakresie rozprawy, z czego w 5 przypadkach jest on pierwszym za współautorów, co świadczy o dużej aktywności i zaangażowaniu doktoranta, brał również udział w szeregu konferencji naukowych oraz był współwykonawcą grantu NCN OPUS. Biorąc to wszystko pod uwagę wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie pracy do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne.

  
Podpis recenzenta.....