

dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK

09.10.2023 r., Kraków

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Edyty Iwony Pęsko
pt. „*Layered Iron Chalcogenides Intercalated with Adducts of Lewis Bases and Alkali Metals: Synthesis and Characterization*”

Przygotowana przez Panią mgr Edytę Iwonę Pęsko praca doktorska jest bardzo interesującym dziełem naukowym opisującym badania dotyczące syntezy nowych materiałów funkcjonalnych, organiczno-nieorganicznych interkalatów halogentów żelaza, ich chemii oraz charakterystyki podstawowych właściwości fizykochemicznych. Praca ta została przygotowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej pod opieką Pani dr hab. Anny Krztoń-Maziopa, prof. PW oraz Pana dr Alexandrosa Lappasa z Foundation for Research and Technology-Hellas w Grecji. Badania były prowadzone m.in. w ramach międzynarodowego projektu finansowanego przez Office of Naval Research Global, ONR.

Praca doktorska wpisuje się w światowy trend badawczy nad opracowaniem i charakterystyką nowych materiałów warstwowych, w tym niestechiometrycznych selenków żelaza (FeSe_{1-y}). Materiały te są przedmiotem licznych badań ze względu na dwa fakty:

- (i) odkrycie w 2008 r. zjawiska nadprzewodnictwa w $\text{FeSe}_{0,98}$, gdzie temperatura krytyczna nadprzewodnictwa (T_c) wynosiła 8,5K.
- (ii) występowanie istotnej zależności między geometrią tetraedru żelazowo-selenowego, a temperaturą przejścia w stan nadprzewodzący. Jak wiadomo, FeSe wykazuje strukturę krystalograficzną tetragonalną, składającą się z naprzemiennie ułożonych warstw żelazowo-selenowych. Poszczególne warstwy zbudowane są z połączonych ze sobą krawędziami tetraedrów FeSe_4 . Zauważono, że wprowadzenie np. poprzez interkalację dodatkowych "separatorów" w postaci jonów/atomów aktywnych

warstw FeSe, powoduje wzrost tzw. chemicznego ciśnienia poprzez odkształcenie tetraedru FeSe₄, co w konsekwencji wpływa na wzrost T_c.

Dzięki wspomnianym wyżej właściwościom, niestechiometryczne selenki żelaza, mogą znaleźć zastosowanie jako tzw. materiały funkcjonalne w fotowoltaicznych ogniwach barwnikowych zastępując platynę lub w ogniwach litowych jako materiały elektroaktywne. Pomimo dużego postępu w tym obszarze badań, nadal bardzo dużym wyzwaniem jest opracowanie metody syntezy materiałów nadprzewodzących o kontrolowanych właściwościach elektrycznych i magnetycznych. Recenzowana praca idealnie wpisuje się zatem w ten trend. Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania eksperymentalne mające na celu opracowanie nowej metody syntezy z wykorzystaniem zasad Lewisa z grupy amin i charakterystykę organiczno-nieorganicznych interkalatów halogenów żelaza o ogólnym wzorze sumarycznym FeSe_{0,98-x} Ch_x (Ch = S, 0 ≤ x ≤ 0,15) wykazujących właściwości nadprzewodnictwa. Doktoranta prowadziła również badania nad analizą wpływu zmiany różnorodnych, warunków syntezy na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów, a także nad lepszym zrozumieniem samego procesu interkalacji poprzez zastosowanie eksperymentu *in situ* i *ex situ* wykorzystując promieniowanie synchrotronowe. Z punktu widzenia rozwoju warstwowych materiałów funkcjonalnych o właściwości nadprzewodzących, a także elektronik i optoelektroniki, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza w mojej ocenie jest bardzo aktualna i niezwykle istotna.

Wydana drukiem dysertacja została przygotowana w języku angielskim i liczy 253 stron. Recenzowana praca ma układ klasycznej dysertacji, składającej się ze strony tytułowej (1 strona), streszczenia w j. polskim (3 strony), streszczenia w języku angielskim (2 strony), spisu treści (2 strony), wykazu skrótów stosowanych w pracy (1 strona), celu i zakresu pracy doktorskiej (2 strony), części literaturowej wraz z podsumowaniem (32 strony), części doświadczalnej (100 stron), podsumowania i wniosków z części eksperymentalnej (6 stron), bibliografii (27 stron), czterech załączników z wykresami i tabelami (40 stron) oraz wykazu wszystkich figur (8 stron).

Część literaturowa składa się z czterech rozdziałów będącym wprowadzeniem teoretycznym do tematyki badawczej. Rozdział pierwszy poświęcony jest podstawowym informacją na temat wybranych materiałów warstwowych jak materiały węglowe, w tym grafit,



halonitrydków i dichalkogenków metali przejściowych. Rozdział drugi dotyczy najważniejszych właściwości tetragonalnych chalkogenków żelaza, w tym ich struktury, głównych właściwości fizycznych oraz sposobów otrzymywania. Kolejny rozdział został poświęcony głównym metodom interkalacji (chemiczna interkalacja, elektrochemiczna, reakcje wysokotemperaturowe i inne) oraz charakterystyki wybranych organiczno-nieorganicznych interkalatów halogenków żelaza. Ostatnia część przeglądu literaturowego stanowi podsumowanie najważniejszych informacji dotyczących tetragonalnych chalkogenków żelaza ich pochodnych, a także ich potencjalnego zastosowania. Kandydatka w części literaturowej cytuje 249 pozycji literaturowych, przytaczając publikacje z czasopism o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania na środowisko naukowe np. *Advanced Materials*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. Całość została napisana jasnym i w większości poprawnym językiem. Oczywiście, zdarzają się w tekście niewielkie błędy językowe lub stylistyczne (np. strona 32 „...chloride fluxes may utmost equal to several millimeters...”, „...The products are, however of relatively low quality...”, czy str. 35...“Outside of it, the most popular Bridgman method...”, str. 38 „...Little is said in literature about...””) ale nie wpływają one zasadniczo na odbiór całości wstępu literaturowego, który oceniam bardzo pozytywnie. Biorąc pod uwagę złożoność tematyki badawczej pracy, część literaturowa pod względem merytorycznym, jest dobrze napisana, wartościowym tekstem wprowadzającym czytelnika w tematykę badawczą oraz co najważniejsze, jasno pokazujący stan wiedzy w obszarze wybranych materiałów warstwowych. Przegląd literatury kończy się podsumowaniem, będącym podstawą do sformułowania celu pracy. Jedyne moje niedosyt budzi brak dokładniejszego omówienia metody syntezy Bridgmana, która jest również wykorzystywana przez Doktorantkę w celu hodowli kryształów. Kończąc omówienie części literaturowej pracy, z racji roli recenzenta, muszę jeszcze zwrócić uwagę na kilka bardzo drobnych niedociągnięć jak np. brak wyjaśnienia niektórych symboli (np. SC) lub oznaczeń na rysunkach, czy słaba jakość niektórych z nich (np. rysunek nr 6 i 8).

Przechodząc do analizy części doświadczalnej pracy doktorskiej, pragnę zwrócić uwagę, że praca wyróżnia się niezwykłą systematycznością podjętych badań. Pierwsza ich część miała na celu dogłębną analizę procesu interkalacji w znanym układzie lit-pirydyna-selenek żelaza, poprzez wykorzystanie promieniowania synchrotronowego, w oparciu o obserwacje prowadzone w eksperymentach *in situ* i *ex situ*. Doświadczenia te były prowadzone



we współpracy z naukowcami z Brookhaven National Laboratory w USA. W pierwszej kolejności zostały przeprowadzone badania *ex situ*, gdzie wykorzystano dwa układy lit-pirydyna-selenek żelaza o różnym stosunku pirydyny do matrycy oraz różnym czasie prowadzeniu procesu interkalacji. W trakcie pomiarów na bieżąco analizowano strukturę krystalograficzną otrzymanych materiałów. Badanie to miało na celu dobranie jak najbardziej optymalnych warunków prowadzenia procesu interkalacji w celu otrzymania materiału o właściwościach nadprzewodzących oraz o jak najmniejszej zawartości wtrąceń innych faz w strukturze krystalograficznej. Opracowane materiały warstwowe tetragonalnych chalcogenków żelaza zostały dodatkowo poddane badaniom właściwości magnetycznych w niskich temperaturach. Z kolei badania *in situ* pozwoliły Doktorantce na stwierdzenie, że proces interkalacji zachodzi w sposób ciągły, a nie etapowo, jak to ma miejsce w przypadku układów grafitowych. Ponadto, badania strukturalne pozwoliły na wskazanie istotnych zależności między geometrią tetraedru żelazowo-selenowego, a temperaturą przejścia w stan nadprzewodzący ($T_c = 42,5$ K). Zostały wyznaczone dokładne parametry sieci krystalicznej w trakcie procesu interkalacji jak: kąt (α) między wiązaniami Se-Fe-Se, długości wiązań Fe-Se, odległości między anionami w warstwie selenowej oraz empiryczny parametr (h) określający odległość między warstwą atomów żelaza a warstwą anionową. Wartości tych parametrów ulegają zmianie pod wpływem przyłożonego ciśnienia zewnętrznego, co w znaczący sposób wpływa na temperaturę krytyczną przejścia do stanu nadprzewodzącego.

Druga część badań, prowadzonych na Politechnice Warszawskiej, polegał na przeprowadzeniu przez Doktorantkę szeregu syntez interkalowanych tetragonalnych chalcogenków żelaza z zastosowaniem kilku typów adduktów w postaci metali alkalicznych jak sód i lit oraz związków o naturze donorowej należących do amin aromatycznych i alifatycznych jak: etylenodiamina, pirydyna, chinolina, 2-metylopirydyna i 4-metylopirydyna. Należy tu podkreślić, że Pani Edyty Iwony Pęsko przeprowadziła również szeroko zakrojone wstępne badania mające na celu wytypowanie spośród dziesięciu zaproponowanych amin, pięć najlepszych, których właściwości fizykochemiczne (tj. polarność, stan skupienia w temperaturze pokojowej, temp. wrzenia, pKa) będą najbardziej odpowiednie by przeprowadzić proces interkalacji. Badania te zostały szczegółowo opisane w załączniku nr 1. Doktorantka przeprowadziła również badania wstępne mające na celu wytypowanie najlepszej metody interkalacji. W pierwszej kolejności przetestowała takie metody jak: tradycyjna interkalacja chemiczna, wymiana jonowa oraz synteza solwotemalna. W przypadku dwóch pierwszych



technik, otrzymane materiały wykazały dużą zawartość tzw. nieczystości (innych faz) w strukturze krystalograficznej. Najbardziej obiecujące wyniki otrzymała stosując reakcje solwotermalne. Metoda ta została następnie zastosowana w celu syntezy interkalowanych struktur halogenków żelaza z wykorzystaniem w/w pięciu amin oraz litu lub sodu. Reakcje były prowadzone z zastosowaniem różnych warunków czasu (od 24 godz. do kilku dni) i temperatury (generalnie do 180 °C), w celu optymalizacji procesu. W tym miejscu chciałam zapytać, czy syntezy prowadzone w obecności chinoliny (temp. wrzenia 237-238 °C) a prowadzone w temperaturze 180 °C można jeszcze zaliczyć jako procesy solwotermalne? Bardzo proszę o komentarz.

Wszystkie opracowane materiały zostały następnie przebadane za pomocą następujących technik badawczych: dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, skaningowej mikroskopii elektronowej z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej, skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii Ramana i FT-IR. Dla materiałów wykazujących najmniejszą ilość wtrąceń fazowych zostały wykonane dodatkowo pomiary właściwości magnetycznych w niskich temperaturach. Dobór zastosowanych metod badawczych jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na zrealizowanie głównego celu rozprawy tj. powiązania własności fizykochemicznych interkalowanych struktur chalcogenków żelaza z warunkami prowadzenia procesu ich otrzymywania. Doktorantka wykazał, że poprzez dobór rodzaju użytej aminy jako interkalatu możemy wpływać na zawartość fazy nadprzewodzącej oraz na temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący. Wszystkie zaproponowane aminy (etylenodiamina, pirydyna, chinolina, 2-metylopirydyna i 4-metylopirydyna) wbudowują się między warstwy tetragonalnych chalcogenków żelaza wraz z jonami metali alkalicznych. Jak Doktorantka wykazał, czynnikiem determinującym zastosowanie danej aminy jest przede wszystkim zdolność roztwarzania metali alkalicznych. Kandydatce udało się również otrzymać szereg nowych, szerzej nie opisanych materiałów warstwowych o krystalicznej strukturze z chalcogenków żelaza w układzie z sodem i chinoliną. **Pani mgr Edyta Pęsko opracowała metodę na wprowadzenie adduktów sodowo-chinolinowych między warstwy FeSe, a tym samym otrzymała nowy związek chemiczny wykazujący bardzo interesującymi właściwości magnetycznymi.**

Podsumowując, jestem przekonana, że przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr inż. Edyty Iwony Pęsko, stanowi bardzo wartościowy przyczynek do wiedzy o wytwarzaniu i



właściwych organiczno-nieorganicznych interkalatów chalcogenków żelaza wykazujących właściwości nadprzewodzące. Autorka umiejętnie zaplanowała badania i poprawnie zinterpretowała wyniki, które zostały opublikowane w 4 recenzowanych artykułach naukowych opublikowanych w latach 2018-2022 w ujętych w Journal Citation Reports, m.in. *Journal of Solid State Chemistry* (IF 3,490), *Inorganic Chemistry* (IF 5,165), *Thin Solid Films* (IF 2,030) i *Journal of Physics: Condensed Matter* (IF 2,678). Publikacje te były łącznie cytowane 21 razy (stan z dnia 09. 10. 2023 r. według bazy Scopus). Doktorantka do pracy dołączyła wykaz opublikowanych prac naukowych wraz z informacją o Jej udziale merytorycznym w powstaniu poszczególnych prac. Dokument ten potwierdza Jej dominujący udział w opracowaniu materiałów a następnie ich charakterystyce. Ponadto, pragnę tu zaznaczyć, że w *Journal of Solid State Chemistry* Doktorant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Świadczy to o dużej samodzielności Kandydata, który nie tylko musiał wykonać większość prac laboratoryjnych ale również uczestniczyła we wszystkich etapach procesu przygotowania publikacji naukowej.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Edyty Iwony Pęśko pt. „*Layered Iron Chalcogenides Intercalated with Adducts of Lewis Bases and Alkali Metals: Synthesis and Characterization*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr Edyty Iwony Pęśko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.