

Dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel: (12) 6862419
marcin.molenda@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

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

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Aleksandra Szpakiewicza-Szatana pod w/w tytułem została przygotowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego E. Garbarczyka (Politechnika Warszawska) i prof. dr hab. Sylwestra J. Rzoski (Instytut Wysokich Ciśnień PAN).

Recenzowana dysertacja dotyczy badań nad nowym sposobem termiczno-ciśnieniowego formowania materiałów nanokompozytowych opartych na szklach sodowo-fosforanowych oraz bizmutowych do zastosowań w urządzeniach magazynujących i przetwarzających energię (ogniwa jonowe, ogniwa paliwowe). Materiały bazujące na szklach sodowo-żelazowo-fosforanowych mogą potencjalnie stanowić materiał katodowy w ogniwach sodowych, zaś modyfikowane szkła bizmutowe mogą być tlenkowym elektrolitem stałym do ogniwa paliwowych. Podjęta w rozprawie tematyka jest bezdyskusyjnie bardzo

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



aktualna i doskonale wpisuje się w światowe trendy badawcze oraz w trwający wyścig technologiczny w obszarze rozwiązań dla zachodzącej transformacji energetycznej, w tym dla magazynowania i konwersji energii. Jak pokazują ostatnie raporty agencji analitycznych (m.in. Benchmark Mineral Intelligence, McKinsey, Roland Berger), dotyczące prognozy rozwoju rynku magazynowania energii (akumulatory jonowe Li-ion i Na-ion, przepływowe), zapotrzebowanie w roku 2030 osiągnie poziom 4,7 TWh/rok. Światowa produkcja ogniw Li-ion na koniec roku 2024 przekroczyła już poziom 1,5 TWh/rok (wzrost o 30% względem roku 2023), przy czym produkcja tylko w Chinach wyniosła 1,2 TWh/rok, co już pokazuje poziom uzależnienia od tej gospodarki. Ten dynamiczny wzrost rynku akumulatorów litowo-jonowych niewątpliwie związany jest z upowszechnianiem się pojazdów elektrycznych (EV) oraz zachodzącą, konieczną, globalną transformacją energetyczną w kierunku zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Systemy magazynowania energii oparte na akumulatorach Li-ion, a także w niedalekiej przyszłości na Na-ion, będą pełnić kluczową rolę w sieciach elektroenergetycznych wykorzystujących niestabilne OZE, zapewniając wymagane buforowanie energii i bilansowanie mocy. Kluczowe funkcje magazynu energii (akumulatora), wpływające m.in. na bezpieczeństwo operacyjne i efektywność systemu, zależą przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych materiałów aktywnych (elektrodowych) i elektrolitów zastosowanych w ogniwach. Jednocześnie, mając na uwadze sytuację geopolityczną na świecie, nie można pominąć problemu zabezpieczenia łańcuchów dostaw surowców niezbędnych do wytwarzania tych materiałów, na który wpływa ich skład chemiczny. Dlatego bardzo istotną kwestią jest poszukiwanie odpowiednich kompozycji materiałowych opartych na zabezpieczonych surowcach i kontrolowanych (własnych) technologiach. Opracowanie nowego materiału funkcjonalnego może dotyczyć nie tylko jego specyficznej kompozycji (skład, mikro-/nanostruktura, ...), ale także specyficznego procesu otrzymywania (formowania) pozwalającego np. na uzyskanie nowych funkcjonalności (właściwości) materiałów względnie poznanych. Zatem cel



przedmiotowej dysertacji wpisuje się w zakres badań podstawowych i aplikacyjnych w obszarze nauki o materiałach – tj. na styku dyscyplin nauk chemicznych i fizycznych.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim i wydana w formie klasycznej monografii liczącej łącznie 156 strony. Praca składa się z sześciu zasadniczych rozdziałów, z który pierwsze trzy stanowią część teoretyczną (42 strony), a dwa kolejne są częścią eksperymentalną (67 stron) zakończone podsumowaniem i wnioskami końcowymi (3 strony). Całość dopełniają bibliografia licząca 143 pozycje, spisy rysunków (68 pozycji) i tabel (5 pozycji) oraz dodatki z zwięzłymi opisami zjawisk, zasad i modeli fizycznych wykorzystywanych w dyskusji w dysertacji.

Praca rozpoczyna się wprowadzeniem zawierającym wskazanie motywacji i kontekstu pracy. W rozdziale 1.2 w bardzo zwięzły sposób przedstawione zostały właściwości fizykochemiczne i strukturalne wybranych materiałów elektrodowych, tj. fosfooliwinów litowych i sodowych oraz aluaudytów sodowych i układów NASICON. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na błędnie zastosowanie (str. 15 akapit drugi) terminu domieszkowanie (czyli wprowadzenia obcych jonów/atomów do sieci krystalicznej materiału prowadzącego do utworzenia roztworu stałego), którego użyto w odniesieniu do określenia kompozytu elektrodowego (katodowego), będącego mieszaniną fizyczną i składającego się z maracytu (materiał aktywny) oraz 20% węgla (dodatek poprawiający przewodnictwo elektryczne). W rozdziale 1.3, dedykowanym wybranym materiałom elektrolitycznym, omówione zostały właściwości strukturalne i fizykochemiczne odmian polimorficznych (α , β , γ i δ) tlenku bizmutu(III), z których odmiana δ - Bi_2O_3 wykazuje najwyższe przewodnictwo jonowe - jest to materiał o potencjalnym zastosowaniu jako elektrolit w stało-tlenkowych ogniwach paliwowych (SOFC). Szczególną uwagę zwrócono na sposoby stabilizacji fazy δ - Bi_2O_3 i opracowany przez Zespół profesora J. Garbarczyka z Zakładu Joniki Ciała Stałego PW proces nanokrystalizacji. Proces typu *bottom-up* wykorzystuje technikę *melt-quenching* i pozwala na powtarzalne uzyskanie nanokrystalicznej fazy



δ - Bi_2O_3 już w temperaturach znacząco niższych niż występowanie mikrostrukturalnej fazy δ - Bi_2O_3 , co jest możliwe dzięki stabilizacji nanokrystalitów w matrycy szklistej układu Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . Tak utworzone nanokompozyty szklisto-ceramiczne, przedstawione w rozdziale 1.4, wykazują znacząco podwyższone przewodnictwo elektryczne, zarówno jonowe jak i elektronowe, zaś proces nanokrystalizacji jest skutecznym narzędziem do funkcjonalizacji materiałów. Podsumowując, rozdział 1 ma charakter przeglądu, który w mojej opinii jest wystarczający i odpowiednio adresuje kluczowe aspekty oraz specyfikę badanych materiałów.

Wydział Chemii

Rozdział 2 pracy omawia podstawy teoretyczne zjawisk fizycznych, właściwości strukturalne i mikrostrukturalne oraz stabilność termiczną materiałów. Rozdział ma charakter uniwersalnego kompendium wprowadzającego lub przypominającego czytelnikowi podstawy zjawisk i właściwości, w oparciu o które dokonano interpretacji uzyskanych wyników doświadczalnych. Uważam zawarcie tego fragmentu w pracy za bardzo pomocne i stanowiące istotną wartość dodaną podnoszącą wartość merytoryczną recenzowanego dzieła.

Rozdział 3 poświęcony został wykorzystywanym metodom badawczym i technikom eksperymentalnym. Właściwości strukturalne i mikrostrukturalne oraz stabilność termiczna materiałów została określona przy wykorzystaniu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz różnicowej analizie termicznej (DTA). Właściwości elektryczne otrzymanych materiałów scharakteryzowano metodami szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) oraz spektroskopii impedancyjnej (IS). Bardzo istotną częścią tego rozdziału jest sekcja (3.6) dotycząca ciśnieniowo-termicznego procesu obróbki materiału (HPHT) – kluczowej techniki eksperymentalnej zastosowanej w niniejszej pracy do modyfikacji/funkcjonalizacji badanych materiałów. Proces ten jest stosowany i rozwijany w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. W procesie wykorzystuje się efekt synergii wysokiego ciśnienia (1-2,2 GPa) i temperatury (do 1600K), analogicznie do naturalnych procesów

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



geologicznych. Zastosowany zestaw eksperymentalny złożony był z wysokociśnieniowej prasy, gazowej komory ciśnieniowej oraz kontrolowanego układu grzewczego i pozwalał na podstawie rejestrowanego gradientu temperatury określenie procesów przejścia szklistego lub krystalizacji – tzw. metoda wysokociśnieniowej analizy termicznej (HPTA).

Część doświadczalna składa się z dwóch autonomicznych rozdziałów poświęconych badanym układom, tj. formowanym ciśnieniowo nanokompozytom ze szkieł sodowo-żelazowo-fosforanowych (rozdział 4) oraz szkieł bizmutowo-glinowo-krzemianowych (rozdział 5). W rozdziale 4.1 zestawione zostały parametry ilościowe procesu syntezy oraz zachodzące w nim reakcje. Analizując przedstawione dane, nasuwa się pytanie, czy substraty były standaryzowane i oznaczono w nich zawartość wody przed wykonaniem naważek, czy też przyjęto do obliczeń skład nominalny? Podobnie, czy uzyskane w reakcji w fazie stałej szkła (produkty) poddano analizie składu chemicznego? W pracy nie są dyskutowane zmiany właściwości fizykochemicznych szkieł w funkcji modyfikacji ich składu chemicznego, niemniej mając na uwadze lotność reagentów (np. Na_2O , V_2O_5), określenie uzyskanego składu chemicznego uzyskanych szkieł i porównanie ich ze składem nominalnym byłoby cenną informacją dla potencjalnej technologii procesu. W rozdziale 4.2 przedstawione zostały warunki procesowe formowania nanokompozytu układu NaFePO_4 w procesie ciśnieniowo-termicznym HPHT. W rozdziałach 4.3-4.5 przedstawione i omówione zostały właściwości strukturalne (XRD), termiczne (DTA) i mikrostrukturalne (SEM) otrzymanych materiałów. Jak wykazano w tej części pracy, odpowiednie monitorowanie zmian właściwości szkieł w toku obróbki termicznej i ciśnieniowo-termicznej, pozwoliło na wyznaczenie oraz dobranie odpowiednich warunków procesowych (temperatura, ciśnienie) prowadzących do uzyskania nanokompozytu HPHT $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$. Rozdział 4.6 w całości dotyczy właściwości elektrycznych i transportowych (przewodnictwo stałoprądowe i zmiennoprądowe, moduł dielektryczny) otrzymanych



szkieł i nanokompozytów sodowo-żelazowo-fosforanowych. Ta część pracy ma szczególnie istotne znaczenie dla potencjalnego zastosowania badanych materiałów w roli elektrod (katod) w ogniwach sodowo-jonowych. Jak wykazano z badań przewodnictwa elektrycznego modyfikacja szkła NaFePO_4 do nanokompozytu HPHT zwiększyła znacząco przewodnictwo elektryczne o dwa rzędy wielkości, do wartości w temperaturze pokojowej $\sim 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ z jednoczesnym zmniejszeniem energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego z wartości 0,57 eV do 0,41 eV. Zmiana ta przez Autora, jest przypisywana zmniejszeniem odległości pomiędzy centrami hoppingu (polaronami) Fe^{2+} i Fe^{3+} w nanokompozycie i wywołana działaniem ciśnienia izostatycznego podczas obróbki HPHT. Tu nasuwa się pytanie, o ile zmienia się, lub powinna zmienić się, odległość pomiędzy jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} w szkłe i nanokompozycie i czy taka zmiana koreluje z obserwowaną zmianą energii aktywacji? W mojej opinii, mając także na uwadze obserwowany wzrost przewodnictwa elektrycznego, efekt ten należy przypisać wzrostowi ilości nośników efektywnych (centrów efektywnych hoppingu) Fe^{2+} i Fe^{3+} o tożsamej symetrii i strukturze elektronowej (energii), który będzie zachodził podczas nanokryształizacji, tj. obszarowego porządkowania materiału. Podczas takiego procesu porządkowania, ilość dostępnych centrów hoppingu powinna wzrastać (wzrost przewodnictwa elektrycznego), zatem średnia odległość dla hoppingu polaronów powinna się zmniejszać i tym samym obniżać energię aktywacji migracji polaronów – proszę o dyskusję w tym zakresie. Zarówno szkła o nominalnym składzie NaFePO_4 jak i utworzone z nich w procesie HPHT nanokompozyty wykazywały mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe, jednocześnie zauważono, że w przypadku nanokompozytów w podwyższonych temperaturach (powyżej 130°C) zaczyna dominować składowa jonowa. Strukturyzacja szkła do nanokompozytu skróciła także istotnie czasy relaksacji transportu nośników, elektronów i jonów, co jest związane ze zmniejszeniem odległości między centrami hoppingowymi – pytanie czy nie jest to efekt wzrostu ilości nośników efektywnych? Należy



podkreślić, że otrzymane materiały nanokompozytowe o takich właściwościach potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie jako materiał katodowy do ogniw sodowych (Na-metal) z elektrolitem stałym (opartym o układy NASICON) przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach. Biorąc pod uwagę kompozycję otrzymanego nanokompozytu (55% alluaudyty i 45% NASICON) należy oczekiwać dobrej kompatybilności na granicy katoda/elektrolit – zatem jaki skład elektrolitu można by w tym przypadku zaproponować?

Rozdział 5 poświęcony jest drugiej grupie układów syntezowanych i badanych w niniejszej pracy, tj. szkłom bizmutowo-glinowo-krzemianowym. W sekcji 5.1 omówione zostały warunki procesu syntezy układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Jako surowiec w procesie zastosowano $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, który topiono w temperaturze 1100°C w tyglu ceramicznym VWR typ 459-0211. Jak wskazano w pracy, zastosowanie tygla ceramicznego było kluczowe dla uzyskania szkielek, gdyż był on źródłem tlenków szkłotwórczych SiO_2 i Al_2O_3 , które w toku procesu wytopu dyfundowały z tygla i reagowały z $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Tak prowadzony sposób syntezy, choć w tym przypadku w ustalonych warunkach dający powtarzalne produkty, jest co do zasady niewłaściwy, gdyż reaktor nie powinien być reagentem (substratem). Zarówno uniemożliwia to przeskalowanie procesu jak i systematyczną modyfikację składu syntezowanego materiału oraz warunków procesu (czas, temperatura), ponieważ skład uzyskiwanego szkła jest zależny od stosunku masy wsadu do masy tygla będącego w kontakcie ze wsadem, a także temperatury i czasu. Po stwierdzeniu, iż dla uzyskania szkielek $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ niezbędnymi reagentami oprócz $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ są szkłotwórcze tlenki SiO_2 i Al_2O_3 , należało dodać je (lub ich prekursory) do kompozycji wsadu reakcyjnego w odpowiedniej ilości (wyznaczonej na podstawie analizy XRF składu szkła otrzymanego w tyglu ceramicznym), a sam proces wytopu przeprowadzić w inertnym tyglu, np. platynowym. Proszę o ustosunkowanie się do powyższego zastrzeżenia. Uzyskane szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zostały poddane następnie modyfikacji ciśnieniowo-termicznej w procesie HPHT (rozdział 5.2). Należy podkreślić, iż otrzymane materiały szkliste i



nanokompozyty HPHT, zostały poprawnie scharakteryzowane (rozdziały 5.3-5.5) pod względem właściwości termicznych (DTA), strukturalnych (XRD) i mikrostrukturalnych (SEM). Wykazano, iż szkła układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ulegają nanokrystalizacji w matrycy szklistej do (nano-)fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, stabilnej w zakresie temperatur poniżej 730°C . Stwierdzono także, że modyfikacja ciśnieniowa HPHT szkieł i nanokompozytów zmniejsza całkowitą przewodność jonową względem szkieł nie modyfikowanych, przy czym efekt jest indukowany ciśnieniem i zanika podczas ponownej obróbki termicznej pod ciśnieniem atmosferycznym. W wyniku przeprowadzonych badań XRD i HPTA zaproponowano mapę przemian fazowych dla ustalonego składu chemicznego szkła w układzie $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, którą w pracy alternatywnie nazywano „pseudo-diagramem fazowym”. W mojej ocenie, taka mapa jest bardzo trafnym sposobem zaprezentowania obszaru występowania poszczególnych faz oraz zachodzących przemian fazowych w badanym układzie $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ w funkcji ciśnienia i temperatury.

We wnioskach końcowych Doktorant podsumowuje najważniejsze uzyskane rezultaty i obserwacje dla obu badanych układów opartych o szkła sodowo-żelazowo-fosforanowe oraz szkła bizmutowo-glinowo-krzemianowe. W pracy ważnym aspektem jest nowatorskie zastosowanie procesu ciśnieniowo-termicznej obróbki HPHT do funkcjonalizacji/modyfikacji badanych szkieł i nanokompozytów. Proces HPHT wykorzystany został w badaniach podstawowych, ale niewątpliwie jego potencjalne zastosowanie może mieć szerszy charakter aplikacyjny, stąd pytanie jaka jest możliwość zwiększenia skali procesu i kontrola (utrzymanie) parametrów w powiększonej skali?

Analizując stronę edytorską niniejszej dysertacji, należy podkreślić, że redakcja pracy jest staranna i przejrzysta, niemniej zdarzają się drobne i nieliczne błędy literowe (np. str. 13, akapit drugi „Proceems”). Oczywiście jest, że powyższe niedociągnięcia w żaden sposób nie wpływają na wartość merytoryczną dzieła, jednakże obowiązkiem recenzenta jest zwrócenie uwagi także na ten aspekt.



Całkowity dorobek naukowy Doktoranta, w mojej opinii, jest znaczący i składa się z 8 oryginalnych prac opublikowanych w dobrych czasopismach z Listy Filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku wpływu $IF_{2023}=25,8$, z czego 4 prace o łącznym $IF_{2023}(Ph.D.)=15,0$ wchodzi bezpośrednio w zakres tematyczny recenzowanej pracy doktorskiej.

Podsumowując, uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Aleksandra Szpakiewicza-Szatana stanowi w pełni oryginalne osiągnięcie naukowe, przedstawia bardzo dobry poziom merytoryczny i wnosi istotne elementy nowości naukowej, tym samym całkowicie wypełnia warunki i wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742). Na tej podstawie przedkładam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wydział Chemii

dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Kraków, 07-02-2025 r.