



## Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 86 95 100, fax 61 86 84 524

mail: office@ifmpan.poznan.pl Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

---

Poznań, 19 lutego 2021 r.

Prof. IFMPAN dr hab. Maria Zdanowska Frączek

mail: mzf@ifmpan.poznan.pl

### RECENZJA

Osiągnięć naukowych oraz aktywności naukowej i dydaktycznej

Pana dr Tomasza Karola Pietrzaka

w związku z wnioskiem o wszczęcie postępowania habilitacyjnego  
na podstawie zbioru publikacji stanowiącego osiągnięcie naukowe zatytułowane:

*„Wpływ termicznej nanokrystalizacji wybranych szkieł tlenkowych  
na ich właściwości fizyczne”*

### Sylwetka naukowa Habilitanta

Praca naukowa dr Tomasza Pietrzaka od samego początku jest ściśle związana z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej. W 2008 roku uzyskał on tytuł zawodowy magistra inżyniera w zakresie fizyki ciała stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej kierunku Fizyka Techniczna. Po ukończeniu studiów kontynuował pracę naukową, jako asystent na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora nauk fizycznych otrzymał w 2012 roku, za pracę doktorską pt.: „*Nowe nanomateriały oparte na szklach wanadanowo-fosforanowych i żelazowo-fosforanowych*”. Po doktoracie, w lutym 2013 roku, awansował na stanowisko adiunkta Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, na którym pracuje do chwili obecnej.

Dr Tomasz Pietrzak był wielokrotnie nagradzany za swoją pracę naukową. W 2012 r. otrzymał indywidualną nagrodę III stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe oraz nagrodę FIAT za najlepszą rozprawę doktorską wykonaną na Politechnice Warszawskiej. Ponadto był czterokrotnie nagrodzony zespołową nagrodą I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za swoją działalność naukową, prowadzoną w latach 2016-2017, 2014-2015, 2012-2013, 2010-2011.

W okresie zatrudnienia Habilitant odbył kilka krótkoterminowych staży naukowych w następujących ośrodkach zagranicznych: **Rensselaer Polytechnic Institute**, Department of Materials Science and Engineering, Troy NY (USA), Hamburger Synchrotronstrahlungslabor **HASYLAB** am Deutschen Elektronensynchrotron **DESY**, Hamburg (Niemcy), **Uniwersytet Wileński**, Wydział Fizyki (Litwa), **Massachusetts Institute of Technology**, Department of Materials Science and Engineering, Cambridge MA (USA), **Uniwersytet w Pawii**, Dipartimento di Chimica Fisica M. Rolla (Włochy).

Na uznanie zasługuje fakt, że każdy z tych pobytów zaowocował wspólną publikacją, już opublikowaną lub będącą w przygotowaniu, oraz propozycją dalszej współpracy.

### Ocena osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe dr Tomasz Pietrzak przedłożył zbiór dziesięciu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (Solid State Ionics –5 prac, Journal of Noncrystalline Solids –2 prace, Materials Science and Engineering -1 praca, International Journal of Applied Glass Science -1 praca, Ionics –1 praca). Prace te zostały opublikowane w stosunkowo krótkim okresie, bo w latach 2016-2020 i stanowią konsekwentnie realizowaną koncepcję badawczą. W okresie 2013–2020 dr T. Pietrzak występuje też, jako współautor dalszych piętnastu publikacji. Wśród tych prac jest pięć, w których Habilitant jest pierwszym autorem.

Publikacje stanowiące osiągnięcie Habilitanta dotyczą właściwości elektrycznych szerokiej gamy szkieł tlenkowych poddanych procesowi termicznej nanokryształizacji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Habilitant opracował technologię kontrolowanego wytwarzania szklisto-kryształicznych materiałów o rozmiarach ziaren z zakresu nanoskopowego oraz scharakteryzował utworzone materiały stosując szereg metod badawczych. Obszerna grupa zbadanych materiałów obejmuje przewodniki czysto jonowe (przewodniki jonów tlenu), jakimi są szkła bizmutowe  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (praca [H9]) oraz przewodniki elektronowo – jonowe oparte na szklach wanadanowych i fosforanowych, w których nośnikami ładunku są jony  $\text{Li}^+$  (prace [H1] - [H5]),  $\text{Na}^+$  (prace [H1], [H6], [H7]),  $\text{Mg}^{2+}$  (praca [H1]). Materiały te mogą służyć, jako materiały katodowe w bateriach *Li-ion battery* (LIB), *Na-ion battery* (NIB) oraz *M-ion battery*, gdzie nośnikami ładunku mogłyby być jony magnezu (Mg) lub jony cynku (Zn).

Celem badań było określenie korelacji między strukturą i mikrostrukturą wytworzonych nanomateriałów a ich przewodnością elektryczną oraz przedstawienie argumentów eksperymentalnych za zaproponowanym mechanizmem transportu ładunku elektrycznego w otrzymanych nanokompozytach. Metody eksperymentalne wybrane przez Habilitanta do osiągnięcia celu polegały na wykorzystaniu różnych technik preparatyki szkieł tlenkowych i ich termicznej nanostrukturacji oraz wykorzystaniu umiejętnie dobieranych metod badawczych pozwalających określić: strukturę próbek (pomiar dyfrakcyjny, wysokorozdzielcza mikroskopia TEM oraz STEM, spektroskopia Mössbauerowska), przemiany zachodzące pod wpływem temperatury (różnicowa kalorymetria skaningowa), właściwości elektryczne (pomiar przewodności elektrycznej metodą spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstości i temperatury).

Wniosek habilitacyjny zmyka przekrojowa praca [H8] dotycząca metodyki analizy termicznej w badaniu ww. szkieł oraz praca [H10], poświęcona, wytworzonemu pod kierunkiem Habilitanta oprogramowaniu do sterowania pomiarami metodą spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie temperatury.

Głównym celem pracy [H1] było zbadanie wpływu użytego kationu  $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$  na właściwości elektryczne, termiczne i strukturalne szklistych i nanokryształicznych materiałów zawierających wanad o wzorze ogólnym  $90\text{MV}_2\text{O}_5\cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ . Wyniki badań poparły hipotezę, że wzrost przewodności elektrycznej w badanych materiałach katodowych (publikowany m.in. w pracach [H3]) nie może być wyjaśniony przejściem typu metal-izolator w dwutlenku wanadu, ale jest związany z mikrostrukturą tych materiałów.

Prace [H2], [H3], [H4] poświęcone są badaniom szkieł fosforanowych o składzie  $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$  wykazujących również przewodnictwo mieszane elektronowo-jonowe.

Głównym celem tych prac była optymalizacja przewodności elektrycznej osiągananej po nanokryształizacji wytworzonych szkieł oraz skorelowanie otrzymanych wyników z mikrostrukturą wytworzonych nanomateriałów. Badaniom poddano próbki o różnej zawartości wanadu  $x=0,08, 0,15$  oraz  $0,20$ , a wyniki ich charakterystyki porównano z wynikami otrzymanymi dla zbadanej wcześniej próbki referencyjnej, o zawartości wanadu  $x = 0,10$ .

Na podstawie systematycznych badań przewodności elektrycznej oraz badań mikrostruktury próbek z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii HR-TEM oraz STEM wykazano znaczący wpływ zawartości wanadu na mikrostrukturę oraz wartość przewodności szkieł poddanych nanokryształizacji

**[H2]**). Próbki o niskiej zawartości wanadu ( $x=0.08$ ) charakteryzowały się dużą liczbą gęsto upakowanych małych ziaren krystalicznych (średni rozmiar 10 nm) zanurzonych w pozostałej matrycy szklistej. Takie upakowanie nanoziaren skutkuje większą koncentracją par redox niż matryca szklista, czy obszar wewnątrz ziaren zapewniając korzystne warunki do transportu ładunku elektronowego w wyniku mechanizmu hoppingu małych polaronów w silnie zdefektowanych obszarach przy powierzchniach ziaren, co przekłada się na znaczący wzrost przewodności elektrycznej. W próbkach o większej zawartości wanadu ( $x=0.2$ ) zaobserwowano znacznie większe ziarna (100 nm – 3µm) co skutkuje znacznie gorszymi warunkami transportu ładunku elektronowego i niższą przewodnością elektryczną materiału. Pełnego wyjaśnienia przyczyny wysokiego przewodnictwa elektrycznego szkieł fosforanowych o składzie  $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$  dostarczyły badania uzupełniające wykonane metodą spektroskopii Mössbauera oraz pomiary siły termoelektrycznej (TEP) **[H4]**. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników Seebecka  $S$  wywnioskowano, że przewodność elektronowa i przewodnictwo badanych próbek jest zdominowane przez pary  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  zlokalizowane na silnie nieuporządkowanych powierzchniach nanoziaren. Dlatego próbki z mniejszą zawartością wanadu, ale też o mniejszych ziarnach wykazywały lepsze przewodnictwo niż próbki o dużej zawartości wanadu, ale też o znacznie większych ziarnach.

Praca **[H5]** dotyczy syntezy, struktury, mikrostruktury i własności elektrycznych nanokrystalicznych fluorofosforanów o składzie nominalnym  $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Materiały te powinny być izostrukuralne z materiałami o strukturze typu NASICON-u, takimi jak  $\text{Na}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , gdzie  $\text{Me}=\text{V}, \text{Fe}, \text{Ti}$ . Szkła zostały otrzymane standardową metodą *melt-quenching*. Morfologia, temperatura przejścia szklistego ( $T_g$ ), temperatura maksimum krystalizacji ( $T_c$ ) otrzymanych próbek silnie zależały od ich składu. Wyniki badania XRD otrzymanych próbek były w dobrej zgodności z pomiarami DTA. Pomiary XRD w funkcji temperatury, przeprowadzone dla wszystkich składów szklistych po krystalizacji wykazały obecność, co najmniej dwóch faz krystalicznych, przy czym jedna z faz była fazą typu NASICON-u  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Z analizy widm impedancyjnych dla najlepiej przewodzącej próbki zawierającej w swoim składzie wanad, jako metal przejściowy, można było wywnioskować, że termiczna nanokrystalizacja prowadzi do wzrostu głównie przewodnictwa elektronowego. Obrazy SEM mikrostruktury potwierdziły wielofazowy charakter próbek określony na podstawie pomiarów XRD.

Wyniki badań szkieł i nanomateriałów typu NASICON-u o nominalnym składzie  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , gdzie  $\text{M}_2 = \text{V}_2, \text{Ti}_2, \text{Fe}_2, \text{TiV}, \text{FeV}$  oraz  $\text{FeTi}$  przedstawione zostały w pracy **[H6]**. Dla wszystkich wytworzonych próbek wykonano badania XRD w funkcji temperatury, badania mikrostruktury za pomocą mikroskopii SEM oraz badania przewodności metodą spektroskopii impedancyjnej. Wykazano, że można otrzymywać nanokrystaliczne materiały katodowe do baterii NIB metodą termicznej nanokrystalizacji szkieł typu NASICON-u. Termiczna nanokrystalizacja szkieł prowadziła do wzrostu przewodności elektrycznej, jednak nie tak spektakularnej jak w przypadku wcześniej badanych przewodników jonów litu. Ponadto wzrost dotyczył przede wszystkim składowej jonowej. Badania mikrostruktury wykonane dla wszystkich wytworzonych próbek za pomocą mikroskopii SEM pokazały, że ziarna krystaliczne nie tworzą zwartej struktury, powierzchnie ziaren są „rozmyte”, co może świadczyć o dużym nieporządku w tych obszarach. Brak dobrego kontaktu między ziarnami może istotnie obniżyć przewodność materiału.

Wyniki badań nad szklami i nanomateriałami typu alluaudyty przedstawiono w pracy **[H7]**. Według wiedzy Habilitanta praca ta stanowi pierwsze doniesienie literaturowe na temat syntezy materiałów o nominalnym składzie alluaudytów w postaci szklistej. Zbadano trzy rodziny materiałów o nominalnym składzie  $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ , gdzie  $\text{M}_3=\text{Fe}_3, \text{VFe}_2$  oraz  $\text{VFeMn}$ . Także w tym przypadku zaobserwowano silną zależność temperatury przejścia szklistego i krystalizacji od rodzaju metalu przejściowego występującego w związku, a także od użytego prekursora żelaza. Jakościowo są to obserwacje zgodne z wynikami zgromadzonymi dla szkieł i nanomateriałów typu NASICON-u.

Ponownie wydaje się, że aby osiągnąć wyższe wartości przewodności tych nanomateriałów, potrzebna jest dalsza optymalizacja ich mikrostruktury.

W przypadku zbadanych związków typu NASICON-u i alluaudytu, nie zaobserwowano znacznego wzrostu przewodności elektronowej natomiast przewodność jonowa rosła (prawdopodobnie na skutek zwiększonego uporządkowania w nanomateriałach). Przyczyny Habilitant upatruje w braku optymalnej mikrostruktury.

Niewątpliwym sukcesem dr T. Pietrzaka jest opracowanie technologii wytwarzania szkieł tlenku bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i ich nanokrystalizacji oraz wytworzenie, w wyniku zoptymalizowanego procesu termicznego, stabilnej fazy delta w zakresie temperatur 531-650°C (**H9**). Po raz pierwszy pokazano, że stabilizacja fazy  $\delta$  możliwa jest do temperatury pokojowej w próbkach objętościowych otrzymanych metodą nanokrystalizacji szkła.

Faza  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  jest znakomitym przewodnikiem jonów tlenu, ( $\text{O}^{2-}$ ), o przewodności elektrycznej rzędu 1·S/cm w 750°C. Materiał ten wzbudza zainteresowanie ośrodków naukowych na świecie ze względu na potencjalne zastosowanie, jako elektrolit stały w ogniach paliwowych działających w umiarkowanych temperaturach (IT-SOFC), czujnikach i innych przyrządach funkcjonujących w temperaturze 500-800°C. Istotnym czynnikiem, z punktu widzenia zastosowań, było znalezienie sposobu na ustabilizowanie fazy  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  w niższych temperaturach tj. poniżej 750°C.

Habilitant z podjął udaną próbę otrzymania szkła  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (co zostało potwierdzone metodami XRD i DTA) oraz dokonał jego termicznej nanokrystalizacji. Należy tu wspomnieć, że tlenek bizmutu nie zalicza się do grupy dobrych materiałów szklotwórczych.

Przewodność elektryczna wytworzonych szkieł oraz nanomateriałów została zmierzona metodą Spektroskopii Impedancyjnej w funkcji temperatury w szerokim zakresie częstości (do  $f=10$  GHz). Szczególnie interesujące są badania własności elektrycznych nanokrystalicznych próbek w zakresie ultra wysokich częstotliwości, wykonane przez Habilitanta w laboratorium prof. A. Keżionisa na Uniwersytecie Wileńskim, które pozwoliły na analizę procesów transportu zachodzących we wnętrzu i na powierzchni ziaren oraz w szcążkowej matrycy szklistej. Zaproponowane odpowiadające im elektryczne obwody zastępcze poparto obrazami SEM mikrostruktury próbek. Praca [**H9**] zawiera wyniki badań oraz analizę wpływu struktury i mikrostruktury na właściwości elektryczne nanokrystalicznych próbek tlenku bizmutu.

#### **Ocena istotnej działalności naukowej**

Dorobek naukowy dr Tomasza Pietrzaka to 37 prac objętych bazą JCR (Journal Citation Reports), w tym dziesięć prac zgłoszonych do osiągnięcia habilitacyjnego. Trzy prace opublikowane zostały przez Habilitanta w innych czasopismach. Łączny „impact factor” prac umieszczonych przez Habilitanta w wykazie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, liczony wg roku opublikowania pracy, wynosi  $IF=74,77$ . Pięć prac to prace z lat 2009-2012 czyli opublikowane przez Habilitanta przed uzyskaniem stopnia doktora.

Spośród prac decydujących o aktualnym indeksie Hirscha  $h=11$  (wg bazy Web of Science na dzień 26 lutego 2021 roku) cztery publikacje (pozycja 1-4 z przedstawionego zbioru prac) są z okresu przed doktoratem, a wśród pozostałych dwie [H2] i [H3] wchodzi w skład zbioru publikacji stanowiących osiągnięcie habilitacyjne. Trzy prace, praca nr 1, praca nr 10 oraz praca [H2] z liczbą cytowań odpowiednio 43, 40 i 27 dotyczą tematyki związanej z wytwarzaniem i nanokrystalizacją i własnościami fizycznymi szkieł tlenkowych. Świadczy to o dobrym wyborze tematyki badań i ciągłym zainteresowaniu środowiska naukowego.

Tematyka prac naukowych stanowiących dorobek naukowy habilitanta (z wyłączeniem prac wchodzących do habilitacji) obejmuje głównie badania eksperymentalne dotyczące wpływu składu

chemicznego oraz warunków technologicznych na właściwości elektryczne przestrzeni międzyziarnowej oraz przewodności całkowitej wybranych szkieł tlenkowych mogących znaleźć zastosowanie w bateriach LIB i NIB. Dorobek naukowy dr T. Pietrzaka wpisuje się, zatem, w ważny obszar inżynierii materiałowej obejmującej świadome kształtowanie ściśle określonych właściwości materiałów do danych zastosowań. Wybór tematyki jest, więc trafny i atrakcyjny zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i ich zastosowań w praktyce.

Dorobek naukowy dr Tomasza Pietrzaka obejmuje również jego udział w konferencjach krajowych i zagranicznych. W okresie 2010-2018 Habilitant wygłosił 12 referatów na konferencjach zagranicznych, (z czego trzy przed uzyskaniem stopnia doktora) oraz trzy referaty na konferencjach krajowych w tym dwa po uzyskaniu stopnia doktora. Jeden referat wygłoszony na konferencji krajowej w 2018 r. był referatem na zaproszenie organizatorów. Zatem w zakresie wystąpień konferencyjnych jego dorobek również wygląda bardzo dobrze.

Z przedstawionego powyżej omówienia zakresu i efektów badań prowadzonych przez Habilitanta wynika, że jest on specjalistą w zakresie technologii wytwarzania szkieł metodą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej metodą *melt-quenching*, modyfikacji ich struktury poprzez optymalizację procesu termicznej nanokrystalizacji oraz realizacji badań strukturalnych i elektrycznych. Stosując te metody wytworzył i scharakteryzował właściwości wielu materiałów o parametrach atrakcyjnych do zastosowań, jako elektrolity stałe lub materiały katodowe dla ogniw paliwowych.

Dr Tomasz Pietrzak prowadził aktywną działalność dydaktyczną i popularyzatorską na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Był opiekunem naukowym trzech doktorantów (w przypadku jednego z nich pełnił również rolę promotora pomocniczego), promotorem 37 prac inżynierskich oraz pięciu prac magisterskich. Pełnił rolę opiekuna dla trzech studentów z indywidualnym programem studiowania (IPS) i dla jednego objętego indywidualną opieką naukową (ION). W latach 2012-2020 prowadził wykłady z zakresu programowania (na Wydziale Fizyki) i fizyki matematycznej na Wydziale Matematyki i Nauk Informacyjnych, ćwiczenia z podstaw fizyki dla obu tych Wydziałów oraz laboratoria. Jest współautorem podręcznika „Zadania i przykłady z fizyki” autorstwa J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, T.K. Pietrzak, wydane przez Oficynę Wydawniczą Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017. Za swoją działalność dydaktyczną był wielokrotnie nagradzany.

Imponujące jest również zaangażowanie Habilitanta w inną działalność. Wspomnieć tu należy organizację wystaw popularno-naukowych z cyklu „Jak to działa?”, uczestnictwo w projekcie MNiSW Mistrzowie dydaktyki – szkolenie na Uniwersytecie w Gandawie (Belgia, 8–14.03.2020), członkostwo w Radzie Dyscypliny Naukowej nauki fizyczne na Politechnice Warszawskiej, członkostwo w Komitecie organizacyjnym XLVI Nadzwyczajnego Zjazdu Fizyków Polskich PTF (2020), działalność w Komisji ds. Promocji Wydziału Fizyki PW oraz w Komisji Programowej Wydziału Fizyki PW.

Dr T. Pietrzak jest też autorem systemów bazodanowych na Wydziale Fizyki PW tj. systemu zgłaszania prac dyplomowych i systemu zgłaszania przedmiotów obieralnych.

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że rezultaty badań przedstawione przez dr Tomasza Pietrzaka, jako cykl dziesięciu prac stanowiących osiągnięcie naukowe oraz pozostały dorobek uzyskany po otrzymaniu stopnia doktora, stanowią ważny wkład w naszą wiedzę w zakresie technologii wytwarzania szkieł tlenkowych o zróżnicowanej strukturze oraz optymalizacji procesu ich termicznej nanokrystalizacji. Zawierają również ważne informacje o strukturze i właściwościach elektrycznych nanokrystalicznych szkieł tlenkowych. Szczególnie ważnymi osiągnięciami, moim zdaniem są:

- Określenie, na podstawie analizy strukturalnej, mikrostrukturalnej oraz badań przewodności elektrycznej składu fazowego oraz procesów zachodzących w przestrzeni międzyziarnowej i na granicy ziaren i wskazanie ich bezpośredniego wpływu na całkowitą przewodność elektryczną otrzymanych nanokrystalicznych materiałów katodowych;
- Wykazanie związku między znacznym wzrostem przewodności elektrycznej i spadkiem energii aktywacji po termicznej nanokrystalizacji materiałów katodowych a silnie rozbudowanymi powierzchniami nanoziaren oraz wyjaśnienie tego zjawiska na podstawie modelu core-shell oraz teorii Motta hoppingu małych polaronów;
- Opracowanie technologii wytwarzania szkieł tlenku bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i ich nanokrystalizacji;
- Pokazanie, że termiczna nanokrystalizacja umożliwia stabilizację superjonowej fazy  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  w temperaturze pokojowej w postaci nanokrystalitów uwieczonych w matrycy szklistej.

Stwierdzam, że osiągnięte zostały podstawowe cele badań dotyczące korelacji między strukturą i mikrostrukturą wytworzonych nanokrystalicznych szkieł tlenkowych a ich przewodnością elektryczną oraz przedstawienie argumentów eksperymentalnych za zaproponowanym mechanizmem transportu ładunku elektrycznego.

Z uznaniem odnoszę się również do osiągnięć Habilitanta w zakresie jego działalności dydaktycznej i organizacyjnej oraz współpracy międzynarodowej.

Uważam, że dr Tomasz Pietrzak spełnia ustawowe wymagania dotyczące przyznania stopnia doktora habilitowanego w zakresie nauk fizycznych i wnioskuję o dopuszczenie Habilitanta do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

*Małgorzata Zdzienicka-Tyrczyńska*