

Prof. zw. dr hab. inż. Janina Molenda

Kraków, 25.03.2015

Katedra Energetyki Wodorowej

Wydział Energetyki i Paliw, AGH

Al. Mickiewicza 30

30-059 Kraków

Do Rady Wydziału Fizyki

Politechniki Warszawskiej

OCENA

aktywności naukowej i osiągnięć naukowych Dr inż. Wojciecha Wróbla
przedstawionych do postępowania habilitacyjnego nt.

„Badanie wpływu lokalnego otoczenia kationów na transport jonowy w związkach zawierających tlenek bizmutu”

Działalność naukowo- badawcza i dydaktyczna

W r. 2004 Habilitant obronił pracę doktorską pt. „Strukturalne i elektryczne właściwości związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ ”, na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Promotorem był Prof. Franciszek Krok.

Habilitant od 2005 r. jest zatrudniony na etacie adiunkta na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. W okresie 2006-2007 odbył staż naukowy w Instytucie Chemii Fizycznej, na Uniwersytecie w Muenster.

Przedstawiony do recenzji dorobek naukowy obejmuje cykl 10 publikacji powiązanych tematycznie, zatytułowanych „Badanie wpływu lokalnego otoczenia kationów na transport jonowy w związkach zawierających tlenek bizmutu”. Są to publikacje wielonazwiskowe (5-11 współautorów), zawsze z udziałem co najmniej 2 profesorów (I. Abrahams, F.Krok)– Prof. I.Abrahams, współautor wszystkich prac, który jak pisze w oświadczeniu brał udział w analizie i interpretacji wyników a także bezpośrednio w pisaniu publikacji.

Cały dorobek Habilitanta liczy 36 publikacji, z tego 26 po uzyskaniu stopnia doktora, wszystkie wielonazwiskowe z udziałem co najmniej 2 profesorów. Habilitant w swoim dorobku nie posiada ani jednej publikacji samodzielnej. Indeks Hirscha - 10. Liczba cytowań - 225.

W okresie po doktoracie Habilitant zajmował się także badaniem mechanizmów transportu jonowego w materiałach o nieuporządkowanej strukturze w grupie prof. Klaus Funke na Uniwersytecie w Muenster w Niemczech, gdzie prowadził badania zależności właściwości elektrycznych i reologicznych stopionych soli oraz cieczy jonowych. Habilitant uczestniczył w opracowaniu nowej metody elektrochemicznej wyznaczania liczb przenoszenia w przewodnikach jonowych.

Habilitant był kierownikiem 1 projektu badawczego w konkursie SONATA BIS raz wykonawcą w trzech projektach badawczych (NCN, KBN, NCBiR). Odbił kilka staży naukowych w dobrych ośrodkach naukowych: na Uniwersytecie w Muenster, w Ecole Nationale Supérieure de Chimie w Lille (Francja), w Laboratorium Rutherford-Appleton (Anglia), w Queen Mary University of London. Uzyskał szereg nagród Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe, w r. 2006 nagrodę zespołową Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jest promotorem pomocniczym w 1 przewodzie doktorskim, kierował kilkoma pracami inżynierskimi i magisterskimi.

Ocena dorobku naukowego, stanowiącego podstawę do uzyskania habilitacji

Przedstawiony do recenzji cykl 10-ciu publikacji naukowych dr inż. W. Wróbla przedstawia wyniki badań zespołowych nad mechanizmem transportu jonowego w tlenku bizmutu o strukturze regularnej typu fluorytu, podstawianego Zr, Nb, Y, Yb, Er, Pb i W. Habilitant stosował różne eksperymentalne metody badawcze takie jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego i neutronowa, analiza termiczna DTA i TGA, spektroskopia impedancyjna oraz metody modelowania komputerowego, w tym modelowania *ab initio*. Habilitant w szczególności skupił się na określeniu wpływu lokalnego otoczenia kationów na właściwości transportu jonowego w wybranej grupie przewodników jonowych o strukturze fluorytu.

W swoich badaniach Habilitant zajmuje się poprawą właściwości transportu jonowego w tlenku bizmutu poprzez podstawienia innymi metalami w podsięci bizmutu. Ma to na celu ograniczyć porządkowanie podsięci tlenowej, charakterystyczne dla δ -Bi₂O₃ w niskich temperaturach i utrzymanie wysokiego przewodnictwa jonowego w zakresie temperatur poniżej 700°C. Ciekawe wyniki uzyskał Habilitant w zakresie korelacji pomiędzy wielkością przewodnictwa jonowego a uporządkowaniem i tworzeniem nadstruktury w podsięci tlenu, przy wprowadzonych podstawieniach jonów o różnej wartościowości (Nb⁵⁺, Y³⁺).

Dla układu Bi₃Nb_{1-x}Y_xO_{7-x} Habilitant w oparciu o badania neutronograficzne analizuje mikroskopowy mechanizm transportu ładunku, identyfikuje oprócz pozycji krystalograficznych tlenu 8c i 32f, występujących w bazowym tlenku δ -Bi₂O₃, dodatkowe międzywęzłowe pozycje 48i oraz określa ich udział w całkowitym rozpraszaniu neutronowym. Wykazano iż ze wzrostem zawartości itru rośnie obsadzenie pozycji 8c, charakterystycznych dla idealnej struktury typu fluorytu, kosztem obsadzenia pozycji 32f. Wykazano że transport pomiędzy pozycjami 8c wymaga większego nakładu energii niż poprzez pozycje 32f.

Ciekawe wyniki uzyskano dla podstawień wolframem, Bi_{3+x}Nb_{0.8}W_{0.2}O_{7.1+3x/2}, gdzie sterując składem chemicznym w sposób kontrolowany podwyższono koncentrację wakancji tlenowych i uzyskano o dwa rzędy wyższe przewodnictwo jonowe. Szkoda że Habilitant analizując wpływ podstawień na właściwości elektryczne nie posługuje się równaniami defektowymi, z których od razu wynikałby wpływ podstawień na koncentrację nośników efektywnych.

W oparciu o analizę Rietvelda Habilitant przeanalizował otoczenie kationów w badanych układach wyznaczając koordynację tlenową dla poszczególnych kationów i powiązał to z ruchliwością wakancji

tlenowych. Habilitant wykazał, iż pozycje międzywęzłowe 48i, niewystępujące w wyjściowym δ - Bi_2O_3 , związane jest z koordynacją kationów podstawiających bizmut tj. niobu i wolframu. Określono także że wolfram i niob najczęściej występują w sześciokrotnej oktaedrycznej koordynacji tlenowej. W opracowanym modelu średnia liczba koordynacyjna dla bizmutu wynosi 4.77 i może być uzyskana poprzez kombinację otoczeń ośmiokrotnych sześciennych oraz czterokrotnych piramidalnych.

Recenzent ma uwagi krytyczne w zakresie analizy badań niestabilności czasowej badanych przewodników jonów tlenu. Habilitant zauważa iż podczas długotrwałego wygrzewania badanych tlenków w stałej temperaturze np. 550°C wzrasta stopień obsadzenia pozycji 32f i po 500h nie stwierdza się obecności tlenu w pozycjach 8c, przy zachowaniu struktury krystalicznej. Wygrzewanie w temperaturze 410°C prowadzi do niezerowego obsadzenia pozycji 8c. Natomiast wygrzewanie w 800°C bardzo szybko prowadzi do obecności tlenu jedynie w pozycjach 32f. Autor pisze że jest to redystrybucja jonów tlenu i zmiany defektowe nazywa niewłaściwie procesem starzenia, które jak stwierdza są odwracalne. Z drugiej strony odwracalne starzenie to byłaby rewelacja. Zdaniem recenzenta może to być jednak eliminacja pozycji 8c, związana z odstępstwem od składu stechiometrycznego w kierunku niedomiaru tlenu. Autor faktycznie rejestruje zmiany masy podczas wygrzewania próbek w wysokich temperaturach. Autor nazywa ten proces powstawaniem defektów termicznych prowadzący do redukcji kationów. Dziwi fakt, że Habilitant jakby odkrywa to zjawisko, podczas gdy jest ono znane w tlenkach metali przejściowych od kilkudziesięciu lat jako odstępstwo od składu stechiometrycznego, wprowadzające defekty elektronowe. Cieszy fakt iż Habilitant w celach na przyszłość określa iż zamierza prowadzić badania właściwości transportowych badanych przewodników bizmutowych w funkcji ciśnienia parcyjnego tlenu.

W całym opracowaniu widać braki w zakresie chemii. Już sam tytuł osiągnięcia „Badanie wpływu lokalnego otoczenia kationów na transport jonowy w związkach zawierających tlenek bizmutu” jest niepoprawny z chemicznego punktu widzenia. Związek chemiczny nie może zawierać tlenu. Przedmiotem badań Habilitanta są bowiem roztwory stałe. Używany termin domieszkowanie też nie jest właściwy, przy podstawieniu rzędu kilkudziesięciu procent. Habilitant zamiennie używa przewodnictwo i przewodność, luka tlenowa i wakancja tlenowa, ściennie centrowana i powierzchniowo centrowana struktura. Brak troski o precyzyjny język, który powinien cechować fizyka. Habilitant zajmuje się badaniem mechanizmu transportu ładunku i błędnie stwierdza iż w badanym materiale nośnikami prądu są jony tlenu (str.14 autoreferatu), podczas gdy są to wakancje tlenowe. Z punktu opisu ilościowego nie jest to to samo. Nieprawidłowy jest także zapis Bi_3NbO_7 - Bi_3YO_6 , dla układu jednofazowego o strukturze fluorytu.

Wniosek końcowy

Analizując przedstawione do recenzji osiągnięcie naukowe Dr inż. W. Wróbla, stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk fizycznych, w dyscyplinie fizyka oraz oceniając dorobek naukowo –dydaktyczny kandydata w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

