



Katedra Energetyki Wodorowej

Kierownik, Prof. dr hab. inż. Janina Molenda

Akademia Górniczo-Hutnicza im St. Staszica
Wydział Energetyki i Paliw
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Tel +48 (12) 6172522
Fax: +48 (12) 6172522
e-mail: molenda@agh.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego pt.: Amorficzne i nanokrystaliczne przewodniki elektronowo-jonowe oparte na szklach boranowych

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego pt. "Amorficzne i nanokrystaliczne przewodniki elektronowo-jonowe oparte na szklach boranowych" leży w nurcie ważnych problemów fizyki i chemii ciała stałego. Wzrost zainteresowania badaczy materiałami amorficznymi niewątpliwie należy wiązać z trzema nagrodami Nobla uzyskanymi przez N.F. Motta, P.W. Andersona i P.J. Flory'ego w tej dziedzinie. Zainteresowanie to jest stymulowane także rosnącymi możliwościami praktycznych zastosowań w technice jak np. ultraprzeźroczyste włókna światłowodowe w telekomunikacji, półprzewodniki amorficzne w kserografii i fotowoltaice a także materiały elektrodowe i elektrolitowe dla nowej generacji ogniw litowych i sodowych. Badania materiałów amorficznych, w których uporządkowanie atomów nie przekłada się na porządek dalekiego zasięgu jest ciągle poligonem doświadczalnym dla tworzenia i testowania nowych modeli i teorii transportu ładunku w tych układach. Chociaż teoria wiązań chemicznych jest ciągle użyteczna w odniesieniu do układów amorficznych jak również znacznie młodsze teorie lokalizacji i perkolacji to pojawiają się nowe podejścia w opisie układów nieuporządkowanych.

Tematyka rozprawy doktorskiej jest kontynuacją prac prowadzonych w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej nad nanokompozytami uzyskiwanymi przez krystalizację szkieł.

Praca jest bardzo obszerna, liczy ponad 400 stron i 287 odnośników literaturowych.

W rozdz.1 autor ciekawie przeprowadził dyskusje w oparciu o dane literaturowe na temat kryteriów i mechanizmów występowania stanu szklistego o ciągłej i nieciągłej sieci przypadkowej, bazujące na energii wewnętrznej, energii wiązań i regułach strukturalnych. Również ciekawe wydają się rozważania odnośnie definicji nanomateriałów i nanokompozytów oraz wpływu nanoskali na właściwości ciał stałych. Postawiony cel pracy to synteza szkieł i nanokompozytów oraz zbadanie ich właściwości termicznych, strukturalnych i elektrycznych. Autor także pisze: Istotnym zadaniem jest wykazanie, że otrzymywane nanomateriały wykazują wyższe wartości przewodności elektrycznej w porównaniu zarówno ze szklistymi prekursorami, jak i ich polikrystalicznymi odpowiednikami. Tak pewne stwierdzenie może budzić wątpliwości, gdyż przejście do nanoskali obfituje nie rzadko w nieprzewidywalne zachowania materiałów.

W rozdz. 2 opisano strukturę szkieł B_2O_3 oraz ich odpowiedników krystalicznych o ogólnym wzorze $LiMBO_3$ ($M=Fe, Mn$). Dokonano krytycznej analizy mechanizmu dyfuzji litu i strukturalnych barier energetycznych. Dokonano cennego przeglądu literaturowego właściwości strukturalnych i elektrochemicznych szkieł oraz ich odpowiedników strukturalnych zawierających lit, żelazo i bor; lit, mangan i bor; lit, żelazo, mangan i bor oraz lit, wanad, fluor i bor. Analiza bardzo cenna ale przedstawiona w sposób ogromnie zagmatwany, na przemian struktury krystaliczne i szkliste różnych układów, przy czym tytuły podrozdziałów nie precyzują jakiego układu dotyczą. Ponadto 4-krotna numeracja podrozdziałów (np. 2.3.1.3.) utrudnia lekturę rozprawy.

W rozdz.3 doktorant przedstawia modele krystalizacji termicznej oraz analizuje procesy kinetyczne.

W rozdz. 4 opisuje mechanizmy przewodnictwa elektronowego i jonowego w szklach oraz nanokompozytach. I znów recenzent ma zastrzeżenia dla podtytułów rozdziałów, treści są przemieszane i psują pełny obraz rozważań na temat mechanizmów transportu ładunku w tych materiałach. Autor nie precyzuje rodzaju współczynnika dyfuzji (współczynnik dyfuzji defektów, współczynnik dyfuzji atomów...).

W rozdz. 6 znajdujemy szczegółowy opis syntezy 3 grup szkieł i ich odpowiedników nanokompozytowych:

I grupa – $Li_2O-FeO-MnO-B_2O_3$ o składzie nominalnym $LiFe_{1-x}Mn_xBO_3$; $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ i 1.0 .

Przyjęte złożone oznaczenia próbek nie odzwierciedlają ani składu tlenkowego szkła ani składu nominalnego- stanowi to ogromne utrudnienie w śledzeniu wyników.

II grupa bez składnika alkalicznego – $FeO-B_2O_3$ o składzie nominalnym $FeBO_3$ oraz $Fe_{0.5}BO_3$

III grupa- $LiF-V_2O_5- B_2O_3$ ($LiVBO_3F$), 2 próbki (zakryty tygiel/ odkryty tygiel).

Doktorant w swoich badaniach wykorzystywał różne techniki, często we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi: analizę termiczną DTA , TG, DSC, dyfraktometrię rentgenowską, spektroskopię impedancyjną, pomiary liczb przenoszenia, skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię fotoelektronów, magnetyczny rezonans jądrowy oraz badania elektrochemiczne ogniw.

Badania rentgenograficzne in-situ dla krystalizacji szkła o założonym składzie $LiFeBO_3$ pokazują iż układ rzeczywisty jest bardziej skomplikowany i obok oczekiwanej fazy pojawiają się jeszcze 2 inne fazy: Fe_3O_4 oraz $LiAlSi_2O_6$. Można wnosić iż w zależności od warunków prowadzenia syntezy, rodzaju tygla i atmosfery, która nie jest kontrolowana, diagram fazowy będzie każdorazowo inny. Stąd badania przewodnictwa elektrycznego metodą spektroskopii impedancyjnej prowadzone w niezależnym eksperymencie i w zmienionych warunkach mogą się nie odnosić do składu fazowego określonego w badaniach rentgenograficznych in-situ.

Pomiary liczb przenoszenia prowadzono na próbkach po uprzednich badaniach spektroskopii impedancyjnej, miały zatem już swoją biografię i skład fazowy, który powinien być zbadany po pomiarach impedancyjnych i porównany z wynikami badań XRD-in situ. Uzyskany wynik wzrostu składowej elektronowej przewodnictwa szkła po krystalizacji powinien być skorelowany ze składem fazowym próbki. Mikroanaliza pierwiastkowa pokazała kolejne zanieczyszczenia próbek : obok krzemu, glin, węgiel i wanad. Skomplikowany skład fazowy próbek widoczny jest w zaawansowanych technikach badawczych, spektroskopia fotoelektronów w ogóle nie widzi Fe^{2+} (dla bazowego $LiFeBO_3$). Badania magnetycznego rezonansu jądrowego również potwierdzają że nie ma żelaza Fe^{2+} . Wyniki elektrochemiczne odbiegają od danych literaturowych przedstawionych

w rozdz. 2.3.1.4. i pozostają w zgodności ze stwierdzeniem autora że nie zaobserwowano wytrącenia fazy LiFeBO_3 .

Z kolei materiał G12/75, któremu przypisano skład nominalny $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{BO}_3$ otrzymany metodą melt-quenching nie był w pełni szklisty, zawierał fazę spinelu MnFe_2O_4 . W wysokich temperaturach pojawiają się dodatkowe fazy krystaliczne LiFeBO_3 , FeBO_3 oraz LiAlSiO_4 . Układ jest wielofazowy i na rys.7.33 przedstawiającym temperaturową zależność przewodnictwa elektrycznego dla kilku temperatur wygrzewania z przedziału 425-500C uwidacznia się brak korelacji wartości przewodnictwa z temperaturą wygrzewania, każdorazowo zmienia się bowiem skład fazowy i morfologia próbki. Spektroskopia fotoelektronów wskazuje na obecność LiBO_2 , Li_2O lub Fe_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 a także FeB lub MnB_2 .

Wzrost zawartości manganu ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{BO}_3$) poprawił właściwości szkłotwórcze układu i uzyskano w pełni stan szklisty. Po krystalizacji pojawiły się następujące fazy: MnFe_2O_4 , MnBO_3 , LiFeBO_3 i LiAlSiO_4 . Spektroskopia fotoelektronów pokazuje złożone widmo i wskazuje na obecność MnFe_2O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Fe_3O_4 i Fe_2B . Podobna sytuacja występuje dla założonego składu $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{BO}_3$, dla którego uzyskano stan szklisty a po krystalizacji układ wielofazowy zawierający dodatkowo fazę MnBO_3 . Dla granicznego składu LiMnBO_3 uzyskano stan szklisty a po krystalizacji układ wielofazowy zawierający MnO_2 , MnBO_3 , LiMnBO_2 , LiMnBO_3 oraz LiAlSiO_4 . Mikroanaliza pierwiastkowa ujawniła zanieczyszczenia Al., Si, Na, K i Mg.

Szkła z grupy $\text{FeO-B}_2\text{O}_3$ zachowują się podobnie i wykazują po krystalizacji obecność kilku faz: Fe_2BO_4 , FeBO_3 , $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, FeB_4O_7 oraz $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Uwagę zwraca zanik energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego (0.07eV) dla próbki wygrzewanej w 575°C, Czy to wynik powtarzalny i jaki ma sens fizyczny ta energia aktywacji.

Szkła z grupy $\text{LiF-V}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ po krystalizacji wykazują obecność następujących faz: LiV_3O_8 , LiVO_3 , LiV_2O_5 , $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ oraz V_2O_5 .

Uzyskane wyniki pokazują że składowa elektronowa przewodnictwa elektrycznego w badanych szklach jest znikomo mała. Wyznaczone średnie odległości między jonami metali przejściowych są zbyt wysokie (3.7-5.9 Å) by pojawił się transport ładunku. Zgodnie z tezą autora, próbki szkieł po krystalizacji istotnie wykazują znacznie wyższe przewodnictwo. Trudno się jednak zgodzić z liniowym charakterem zmian energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego w funkcji zawartości manganu (rys. 8.3) i twierdzeniu że prawo Vegarda jest spełnione. Brak korelacji wartości przewodnictwa elektrycznego i energii aktywacji z zawartością manganu w nanokompozytach świadczy o braku korelacji składu fazowego z zawartością manganu i różnorodnej morfologii próbek, powstałej w niepowtarzalnych warunkach syntezy.

W podsumowaniu autor stwierdza iż „ dokonano gruntownej analizy właściwości szkieł boranowych oraz nanokompozytów w układach $\text{Li}_2\text{O-FeO-MnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-B}_2\text{O}_3$ oraz $\text{LiF-V}_2\text{O}_5- \text{B}_2\text{O}_3$ ”. Jest to zbyt optymistyczna ocena. Do osiągnięć doktoranta należy opracowanie metody i wykazanie iż istnieje możliwość zeszklenia metodą melt-quenching tlenków o składzie $\text{Li}_2\text{O-FeO-MnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-B}_2\text{O}_3$ oraz $\text{LiF-V}_2\text{O}_5- \text{B}_2\text{O}_3$. Autor wykazał iż wzrost zawartości manganu sprzyja przejściu w stan szklisty. Do osiągnięć doktoranta należy zaliczyć też wykazanie iż można uzyskać stan szklisty w układzie $\text{FeO-B}_2\text{O}_3$ (bez tlenku litu). Autor wykazał iż szkła zawierające lit wykazują głównie przewodnictwo jonowe, natomiast szkła bez litu w swoim składzie wykazują przewodnictwo elektronowe. Autor pisze iż bardzo niski poziom składowej elektronowej w szklach z litem może wynikać z małego rozmiaru polaronu w porównaniu z odległościami pomiędzy jonami metali przejściowych, niezbędne wyjaśnienie tej kwestii..

Zbyt optymistycznie oceniono właściwości elektrochemiczne badanych nanokompozytów. Materiały badanych grup praktycznie nie przenoszą obciążenia prądowego.

Doktorant posiada dużą wiedzę teoretyczną, jednakże zgromadzony bardzo obszerny materiał doświadczalny nie pozwolił na wykazanie się w pełni tą wiedzą.

Największe zastrzeżenia recenzenta dotyczą metod otrzymywania próbek do badań. Do syntezy szkieł zastosowano tygiel porcelanowy, który nie nadaje się do alkaliów (autor stwierdza uszkodzenie tygla i przechodzi nad tym do porządku dziennego). Nic dziwnego że w próbkach stwierdzono Al, Si, Na, K, Mg. Należało zastosować tygiel platynowy (alundowy także byłby bardziej stosowny). Zastosowano piec indukcyjny, który sprawdza się w metalurgii proszków, natomiast nie nadaje się do precyzyjnych syntez materiałowych ze względu na brak kontroli atmosfery, obecność węgla może zmieniać atmosferę (CO_2). Wyniki badań termogravimetrycznych, bardzo ważne dla tej pracy nie zostały wykorzystane w dyskusji, natomiast zostały przedstawione oddzielnie w suplemencie i pobieżnie zinterpretowane. Uzyskane krzywe DTA pokazują, że w badanych układach zachodzi zmiana masy, gdyż obniża się pojemność cieplna układu ze wzrostem temperatury. Próbki do różnych badań były otrzymywane w różnych warunkach (pomiar XRD w atmosferze azotu, pomiary impedancyjne w powietrzu, krystalizacja w atmosferze z udziałem CO_2). W pracy nie wspomniano że sprawdzano powtarzalność otrzymywanych próbek. W wyniku krystalizacji szkieł otrzymywano układy wielofazowe o zróżnicowanych fazach. Ich skład jest uzależniony od składu chemicznego, kinetyki procesu krystalizacji, atmosfery, zanieczyszczeń a także od tego czy to był proszek czy lita płytka. Wraz ze zmianami fazowymi w objętości próbki zmienia się powierzchnia (co zakłóca badania XPS). Ponieważ badania strukturalne były prowadzone na sproszkowanych szklach w atmosferze azotu (który na pewno zawiera tlen, nie podano czystości azotu), pomiary impedancyjne na litych płytkach szklanych w powietrzu, XPS na litych próbkach w innej atmosferze wyników tych nie można porównywać ze sobą. Czy piec Czyloka zastosowany w pomiarach impedancyjnych był dostosowany do tych pomiarów, by uniknąć indukowania się pola magnetycznego przez pracujący piec (bifilarny nawój).

Podsumowując recenzent zwraca uwagę na niefortunny układ pracy, teoria na przemian z wynikami eksperymentalnymi. Praca zbyt obszerna (400 stron). Suplementy zawierają oddzielną analizę wyników, które nie znalazły się w części zasadniczej a często powinny. Brak dbałości o precyzyjność w tytułach podrozdziałów oraz w terminach naukowych np.:

- lasery na ciele stałym
- wysoka elektrojemność atomu boru prowadzi do wysokich napięć pracy
- konwersja żelaza w FeBO_3
- użycie szkieł pozwala na otrzymywanie związków o szerokim zakresie składów chemicznych
- wprowadzenie więcej niż 3 moli litu do jednego mola szkła
- stopień utlenienia metalu przejściowego może zmieniać się między 2+ a 3+
- stan równowagi nietrwalej
- Jony $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wprowadzane do szkła boranowego indukują w nim przewodność elektronową, w wyniku czego nabiera ono charakter półprzewodnikowy

- Szkła wanadanowo-boranowe wykazują właściwości półprzewodnikowe, a transport elektronów zachodzi na drodze hoppingu polaronowego pomiędzy jonami wanadu na różnych stopniach utlenienia.

Str. 151 glin i aluminium dyfundują poza obszar, w którym zachodzi wzrost fazy Fe_3O_4

W podsumowaniu, biorąc pod uwagę ważność tematyki, wkład w metodykę otrzymywania szkieł i ich odpowiedników nanokrystalicznych, który może stanowić dobrą bazę do dalszych pogłębionych badań w tym zakresie oraz dobre przygotowanie teoretyczne doktoranta a także ogrom włożonej pracy i uzyskane cenne doświadczenie stwierdzam iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków 3.09.2019

