

***Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego  
zatytułowanej: „Amorficzne i nanokrystaliczne przewodniki elektronowo-  
jonowe oparte na szklach boranowych”***

Praca doktorska mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego dotyczy wytwarzania i badania materiałów zaliczanych do grupy szkieł oraz opartych na nich materiałach kompozytowych. Wykazują one wiele interesujących właściwości strukturalnych i transportowych, które nie tylko są interesujące same w sobie z punktu widzenia naukowego, ale stwarzają możliwości licznych zastosowań praktycznych, między innymi jako materiały elektrodowe w ogniwach elektrycznych czy w czujnikach elektrochemicznych. Wybór tematyki pracy uważam za jak najbardziej uzasadniony.

Praca mgr. inż. Przemysława Piotra Majewskiego powstała na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Joniki Ciała Stałego, w którym już od wielu lat prowadzone są badania właściwości elektrycznych materiałów o różnej strukturze. Były one tematem wielu prac doktorskich oraz habilitacyjnych, Wydział jest pod tym względem jednostką wiodącą w Polsce.

Dorobek publikacyjny Autora jest znaczący, wykracza zdecydowanie ponad typowe osiągnięcia doktorantów. Zawiera on współautorstwo dziewięciu prac indeksowanych przez Scopus, a związanych z tematyką ocenianej rozprawy. Większość z nich została opublikowana w czasopiśmie z tak zwanej Listy Filadelfijskiej. W czterech z nich doktorant jest pierwszym autorem. H-indeks wynosi 4.

Recenzowana rozprawa doktorska jest wyjątkowo obszerna, liczy ponad 400 stron, wliczając w to wykaz literatury zawierający 287 pozycji. Pod względem merytorycznym wybór pozycji literaturowych nie budzi zastrzeżeń, cytowane prace są reprezentatywne dla

aktualnego stanu wiedzy w tematyce prezentowanej pracy. Błędem jest jednak podawanie w wielu wypadkach jedynie linku i daty dostępu do strony WWW, bez informacji o autorze, tytule i charakterze cytowanej pozycji. Uniemożliwi to znalezienie referencji w przyszłości w wypadku zmiany adresu w sieci, co przy dynamicznym charakterze Internetu jest raczej częste. Ponadto w niektórych przypadkach może to być nawet naruszeniem praw autorskich (powszechnie stosowane licencje Creative Commons wymagają podania nazwiska autora), a na pewno byłoby propagowaniem dobrych zwyczajów.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdział piąty, w którym opisano procedury wykonywania pomiarów, rozdziały szósty omawiający ich syntezę, oraz rozdziały siódmy i ósmy, w których przedstawiono wyniki badań oraz ich dyskusję. Podsumowanie pracy i finalne wnioski przedstawiono w rozdziale dziewiątym.

W pierwszym rozdziale Autor przedstawia motywację i cele pracy. Wśród istotnych kryteriów wyboru materiałów do badań znalazły się:

1. łatwość wytwarzania kompozytów,
2. różnorodność jednostek strukturalnych otoczenia boru,
3. interesujące właściwości elektryczne innych materiałów po nanokrystalizacji,
4. potencjalnie interesujące właściwości elektrochemiczne..

Motywacja jest jak najbardziej uzasadniona. Natomiast bardzo symbolicznie potraktowano opis celu badań: wytworzenie materiałów i zbadanie jego właściwości elektrycznych. Zadanie postawione jako wykazanie, że materiały po nanokrystalizacji wykazują się większym przewodnictwem elektrycznym jest bardzo skromne, na szczęście w pracy rozwinięto je znacznie. Nie mniej jednak ze względu na bardzo ciekawe materiały uzasadnienie podjęcia badań jest satysfakcjonujące. Niezwykłą jak na pracę doktorską (i w opinii recenzenta niepotrzebną) częścią tego rozdziału jest przedstawienie podstaw nauki o szklach i warunkach ich powstawania oraz o nanostrukturach. Trzeba jednak przyznać, że fragment ten jest napisany dobrze. Nie przedstawiono przekonującego uzasadnienia wyboru do badań dwóch w zasadzie dosyć różnych grup materiałów ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{LiF}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ ), ich podobieństwo jest na tyle niewielkie, że nie umożliwia analizy porównawczej.

W rozdziale drugim przedstawiono podstawowe informacje literaturowe o krystalicznych i szklistych materiałach boranowych. Mimo, że temat ten jest bardzo szeroki, a przedstawienie tematyki z konieczności skrótowe, rozdział jest bardziej niż satysfakcjonujący. Autor właściwie ograniczył się do omówienia właściwości najbardziej istotnych z punktu



widzenia wykonywanych badań, co prowadzi do wniosku, że poprawa właściwości elektrochemicznych poprzez nanokryształizację jest dosyć ogólnym trendem i dobrze uzasadnia tok postępowania przedstawiony później w zasadniczej części pracy. Zgrabna forma i liczne referencje umieszczone w tekście powodują, że tekst ten ma samodzielną wartość jako krótki przegląd właściwości elektrochemicznych materiałów boranowych.

Krótki rozdział trzeci dotyczy klasycznego termodynamicznego modelu i kinetyki procesów zarodkowania i wzrostu ziaren. Ciekawe jest przytoczenie prostego empirycznego równania Lasockiej.

Rozdział czwarty dotyczy mechanizmów przewodzenia ładunku w szkłach i nanokompozytach. W pierwszej części wprowadzono podstawy teorii Motta hoppingu polaronów. Trochę nieszczęśliwe jest przedstawienie hoppingu adiabatycznego i nieadiabatycznego (str 102). Czy naprawdę zachodzi tu wielokrotny przeskok elektronu w trakcie stanu koincydencji energii? Przeskakuje wszak polaron, co w rezultacie powoduje usunięcie stanu tej koincydencji.

Następnie wprowadzono teorię ciepła właściwego Debye'a (teorie wcześniejsze przedstawiono w dodatkach). Recenzent pragnie zwrócić tu uwagę, że uderzającą cechą szkielek są zupełnie inne niż w krystalicznych odpowiednikach właściwości związane z fononami (szczególnie w niskich temperaturach). Należą do nich pojemność cieplna, przewodnictwo cieplne czy absorpcja akustyczna. Na przykład zależność ciepła właściwego w niskich temperaturach jest zupełnie inna niż trzecia potęga temperatury (zależność zaprezentowana w równaniu 4.21). Na marginesie można przy tym zauważyć, że samo pojęcie fononu jest też nieco kontrowersyjne w materiałach nie posiadających symetrii translacyjnej (choć wszyscy tego pojęcia używamy – zapewne trochę bezkrytycznie). Intencją rozdziału 4.1.2.1 było prawdopodobnie wprowadzenie pewnych pojęć stosowanych później w pracy, ale prezentacja modelu zawodzącego przy opisie badanych materiałów bez odpowiedniego komentarza budzi wątpliwości.

Następnie Autor zajął się hoppingowym mechanizmem przewodnictwa. Część rozważań przedstawiono w dodatku A.6.2. Jest to zabieg często używany przez Autora, w większości przypadków zupełnie słusznie, ale tu zaburza ciągłość narracji. Merytorycznie zastrzeżenie budzi stwierdzenie, że w temperaturach wyższych od połowy temperatury Debye'a energia aktywacji przewodnictwa hoppingowego jest stała (komentarz pod równaniem 4.28). W praktyce zwykle nie jest, co dobrze wyjaśnia model Gorhama-

Bergerona-Emina biorący pod uwagę oddziaływania wielofononowe (zarówno z gałęzi optycznej, jak i akustycznej), stające się coraz istotniejszymi wraz ze wzrostem temperatury.

Kolejna, trzecia część rozdziału stanowi krótki przegląd modeli przewodnictwa jonowego. Podobnie jak w przypadku przewodnictwa elektronowego doktorant ograniczył się tu do przewodnictwa stałoprądowego, co jest o tyle uzasadnione, że w dalszej części pracy zależności częstotliwościowe raczej nie są analizowane.

Reasumując, rozdział ten uważam za najłabszy w całej pracy – stosuje on uproszczenia, które nie zawsze wydają się właściwe w kontekście badanych materiałów.

W rozdziałach 5 i 6 przedstawiono warunki wykonywania pomiarów i syntezy materiałów. W jasny i klarowny sposób przedstawiono metodykę pracy. Uzupełnieniem tych rozdziałów jest dodatek B, pokazujący teoretyczne podstawy stosowanych metod. Przedstawienie stosowanej techniki laboratoryjnej uważam za wzorcowe. W oparciu o materiał z obu rozdziałów można bez przeszkód wytworzyć próbki badanych materiałów, jak i powtórzyć przeprowadzone badania. Natomiast niektóre z przedstawionych w dodatku zagadnień nie są wykorzystywane w treści pracy i bez szkody mogłyby zostać pominięte.

Rozdział siódmy stanowi główną część rozprawy. Przedstawiono w nim rezultaty bardzo systematycznych badań poszczególnych materiałów. Często przeprowadzono również dyskusję kolejno prezentowanych wyników, mimo że dedykowany temu następny (ósmy) rozdział nosi nazwę „Dyskusja otrzymanych wyników”. Nie jest to jednak niedogodnością i nie utrudnia czytania pracy, gdyż kolejne wnioski mają charakter coraz bardziej ogólny.

Pierwsza część rozdziału omawia układ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Przedstawione badania są kompleksowe, dla poszczególnych materiałów omówiono wyniki XRD, analizy termicznej, impedancji spektroskopowej, liczb przenoszenia, XPS i NMR. Badania przeprowadzono zarówno dla szkieł, jak i dla nanokompozytów, najgruntowniej przebadano materiał zawierający pożądaną fazę  $\text{LiFeBO}_3$  o dużym przewodnictwie elektrycznym (zarówno w fazie szklistej, jak i po nanokrystalizacji). Pewne pytania budzi interpretacja pomiarów spektroskopii impedancyjnej. Dotyczą one zresztą nie tylko tego fragmentu pracy, ale również późniejszej analizy innych materiałów:

- 1) Recenzent prosi o rozwinięcie twierdzenia „analizując wartość impedancji dla pojedynczej częstotliwości, dla której kąt przesunięcia fazowego był najbliższy zeru, uzyskiwano przewodność objętościową próbki”.



2) Dlaczego Autor ekstrapoluje zachowanie się próbki w wysokich temperaturach (stałą energią aktywacji) na temperaturę pokojową, mimo że w rozdziale 4 pisze o energii aktywacji zależnej od temperatury (str 142, pierwszy akapit)?

3) Wyznaczanie energii aktywacji na drodze „graficznej”, poprzez styczną do krzywej, szczególnie w wypadkach wyraźnie ciągłych zmian nachylenia sprawia wrażenie postępowania nieco subiektywnego. Recenzent sugeruje w takich wypadkach numeryczne policzenie pochodnej ( $d \ln(\sigma T) / d (1/T)$ ). Powinno to rozwiązać wszelkie wątpliwości odnośnie stałości energii aktywacji i jej wartości. Szczególnie dotyczy to mechanizmu polaronowego, w którym energia aktywacji jest z natury funkcją temperatury.

Druga część rozdziału siódmego dotyczy badań układu FeO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Motywacją była tu chęć otrzymania fazy FeBO<sub>3</sub> oraz zbadanie korelacji między nanokrystalizacją a przewodnością elektryczną układu przewodzącego jedynie polaronowo. Wystąpiły tu trudności z analizą właściwości elektrycznych, które Doktorant przypisuje indukcyjności doprowadzeń. Czy rzeczywiście? Rodzi się więc pytanie jakie były częstotliwości pomiarowe, oraz oszacowana indukcyjność, które umożliwiły takie założenie? Na wykresie ich nie zaznaczono. W mocy pozostaje też powyższa uwaga 3.

Trzecia część rozdziału dotyczy układu LiF-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Różni się on dosyć mocno od poprzednich materiałów. Warto podkreślić, że są to pierwsze badania szkła o takim składzie. Oprócz pakietu pomiarów podobnego do przeprowadzonych w poprzednich materiałach zaprezentowano jeszcze badanie mikroskopią elektronową z EDX oraz galwanostatyczne badanie pojemności prototypowego ogniwa. Zdaniem recenzenta jest to ciekawa część pracy, mimo że ze względu na materiał, odbiega od głównego ciągu przedstawionych zagadnień. Przedstawione badania wystarczyły by niewątpliwie do sporządzenia drugiej, niezależnej rozprawy doktorskiej.

Reasumując: wykonane przez Doktoranta prace opisane w rozdziale siódmym oceniam wysoko, sprawiają one wrażenie kompleksowych i przeprowadzonych starannie. Zaznaczone wątpliwości są zupełnie naturalną konsekwencją trudności wynikających ze złożoności procesów elektrycznych występujących w badanych materiałach.

Rozdział ósmy zawiera krótką dyskusję otrzymanych wyników. Porusza on jedynie zagadnienia związane z układem Li<sub>2</sub>O-FeO-MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pierwsza część jest próbą podsumowania badań właściwości elektrycznych. Dominująca jest składowa jonowa. Analiza składowej elektronowej jest dosyć uboga – nie wykorzystuje informacji o koncentracji jonów metali przejściowych w poszczególnych stanach walencyjnych otrzymanych za pomocą XPS.

Druga część rozdziału ósmego jest poświęcona dyskusji separacji faz charakterystycznej dla szkielek z dużą zawartością tlenku manganu.

Ostatni dziewiąty rozdział stanowi podsumowanie badań opisanych w poprzednim rozdziale i zebrane wnioski końcowe. Są one logiczne, dobrze uzasadnione i znajdują oparcie we wcześniej przedstawionych badaniach. Niestety, ze względu na niezbyt dobitnie sformułowany cel pracy i tezy badawcze oraz różnorodność badanych materiałów (co uniemożliwia analizę porównawczą) sprawiają wrażenie nieco chaotycznych.

Praca napisana jest poprawnym i klarownym językiem. Autor wykazał umiejętności logicznego wyjaśniania omawianych zagadnień. Wyczerpująco i na właściwym poziomie szczegółowości prezentowane są wyniki przeprowadzonych badań. Wnioski wyciągnięte z dyskusji badań są logiczne i poprawne. Prezentowany materiał doświadczalny jest imponujący. W opinii recenzenta niepotrzebnie jest jednak przedstawiony zbyt szeroki wachlarz badanych materiałów, co powoduje bardzo dużą objętość pracy i utrudnia precyzyjną analizę otrzymanych rezultatów.

Za szczególnie warte podkreślenia elementy pracy uważam:

1. Staranną i dobrze opisaną technikę eksperymentalną.
2. Kompleksowy zakres prowadzonych badań.

Przedłożona rozprawa stanowi samodzielne, kompetentne i kompletne rozwiązanie postawionych problemów. Dowodzi ona umiejętności skutecznego prowadzenia pracy naukowej przez Autora oraz teoretycznych i praktycznych umiejętności dotyczących wytwarzania materiałów oraz badania i analizy ich właściwości. Niedociągnięcia nie mają znaczenia dla całościowej oceny. Sumarycznie pracę oceniam jako bardzo dobrą.

***W konkluzji mej oceny stwierdzam, że przedłożona praca „Otrzymywanie i badanie właściwości elektrycznych kompozytów srebrowych szkielek o przewodnictwie jonowym i elektronowo-jonowym” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom na stopień doktora określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. poz. 1668). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Przemysława Piotra Michalskiego do dalszego toku przewodu doktorskiego.***

