

Prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji
i Informatyki
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Konrada Kwatka
pt. „Kompozytowe przewodniki jonów litu powstałe na bazie $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ i
 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ”

Pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej z dnia 16 grudnia 2019 r. otrzymałem do recenzji rozprawę doktorską mgra inż. Konrada Kwatka pt. „Kompozytowe przewodniki jonów litu powstałe na bazie $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ”. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Jan Nowiński, zaś promotorem pomocniczym dr inż. Wioleta Ślubowska.

Rozprawa jest napisana po polsku i składa się z siedmiu rozdziałów - w sumie 142 strony wydane w formie skryptu. Rozdział 1 jest krótkim wprowadzeniem. Rozdziały 2 i 3 opisują odpowiednio stan wiedzy na temat przewodników superjonowych przewodzących jony litu oraz właściwości elektrycznych materiałów, w tym materiałów kompozytowych. Rozdział 4 opisuje materiały bazowe, ich preparatykę oraz zastosowane metody badawcze. Rozdział 5 zawiera wyniki badań eksperymentalnych, co stanowi 70 stron skryptu. Rozdziały 6 i 7 przedstawiają odpowiednio podsumowanie i bibliografię. Należy podkreślić, że układ pracy jest bardzo przejrzysty i łatwo się w nim odnaleźć.

Problem naukowy rozprawy

We wprowadzeniu (rozdział 1) pracy doktorskiej Autor pisze, że rozprawa przedstawia sposoby otrzymywania i wyniki badań materiałów wytworzonych na bazie fosforanu tytanowo litowego oraz fosforanu glinowo tytanowo litowego jako potencjalne elektrolity stałe baterii litowych. Cel pracy zostaje przedstawiony w rozdziale 4.1, który Autor

definiuje jako zwiększenie całkowitej przewodności jonowej związków o strukturze Nasiconu poprzez wytworzenie odpowiednich kompozytów. Wybór odpowiednich materiałów bazowych oraz dodatków kompozytów opiera się na analizie doniesień literaturowych. W końcu Autor decyduje się na wytworzenie kompozytów na bazie fosforanu tytanowo litowego oraz fosforanu glinowo tytanowo litowego z dodatkami fosforanu litu oraz dwóch rodzajów szkieł boranowo-litowych.

Konkludując, problem naukowy rozprawy jest postawiony jednoznacznie i jest związany z potrzebą znalezienia nowych rozwiązań materiałowych dla potrzeb baterii jonowo litowych. Należy w tym miejscu recenzji zauważyć, że Autor rozprawy nie postawił hipotezy badawczej. Trzeba zaznaczyć, że próba postawienia hipotezy w odniesieniu do uzyskanych rezultatów wcale nie byłaby prosta, aczkolwiek pozwoliłaby lepsze wypuklenie wyników i podniosłaby walory rozprawy.

Podjęcie Autora do osiągnięcia celów pracy

Autor do osiągnięcia celów pracy podjął się przygotowania i charakteryzacji kompozytów na bazie fosforanu tytanowo litowego oraz fosforanu glinowo tytanowo litowego z dodatkami fosforanu litu oraz dwóch rodzajów szkieł boranowo-litowych. Dla kompletności obrazu wytwarza i charakteryzuje również niespiekane i spiekane materiały bazowe. Materiały przygotowuje w postaci proszków oraz spiekanych (czasem niespiekanych) pastylek. Do charakteryzacji przygotowanych struktur wykorzystywał metody spektroskopii impedancyjnej, dyfraktometrii rentgenowskiej, magnetycznego rezonansu jądrowego, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz metod termogravimetrycznych i Archimedesesa wyznaczania gęstości. Dla potrzeb spektroskopii impedancyjnej stosował grafitowe blokujące elektrody. Według mnie, podejście Autora do realizacji celów jest prawidłowe. Przygotował wybrane materiały i określał ich właściwości elektryczne oraz sprawdzał ich właściwości strukturalne i mikrostrukturalne. Należy tutaj podkreślić, że podjęte działania są pierwszym krokiem do zaproponowania nowego rozwiązania w zakresie baterii jonowo litowych. Znalezienie nowego rozwiązania elektrolitowego otwiera pole do badań nad stworzeniem baterii, w tym kompatybilności elektrolitu z materiałami stosowanymi na elektrody.

Aktualność tematyki rozprawy

Rozprawa dotyczy badania jednego z elementów baterii jonowo litowych, które są obecnie najpopularniejszym rodzajem baterii. W zasadzie nie można znaleźć obszaru zasilania bateryjnego, w którym baterie jonowo litowe nie znalazłyby zastosowania. W tym znajduje się bardzo intensywnie rozwijany rynek e-mobilności. Dlatego uważam, że zaproponowane prace są aktualne i odzwierciedlają potrzeby społeczne.

Rozprawa na tle współczesnych doniesień literatury

W rozprawie Autor cytuje ponad 150 pozycji literaturowych. Większość cytowanych pozycji literaturowych pochodzi z okresu ostatnich 10 lat. Uważam, że cytowania są właściwie dobrane i świadczą o dobrej wiedzy Autora i znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej dotyczącej rozprawy. Za niewielki mankament uważam brak w spisie literatury pozycji własnych Autora. Szkoda, bo ma się czym pochwalić.

Wady, słabe strony rozprawy oraz inne uwagi

W pracy nie zauważyłem błędów merytorycznych. Poniższe uwagi mają charakter uzupełniająco-polemiczny.

Należy podkreślić, że Autor przeprowadził bardzo rzetelne i systematyczne badania 2 materiałów bazowych oraz kompozytów tych materiałów z 3 dodatkami (w sumie 8 podrozdziałów rozdziału 5). Efekt tej systematycznej pracy nie przyniósł niestety przełomowych rezultatów. W rozdziale 3 Autor przedstawia empiryczne modele mieszanin, fizyczne modele mieszczanin oraz teorie perkolacji, ale żadnej z nich nie wykorzystał do analizy uzyskanych wyników. Jedynie „brick layer model” zostaje wykorzystany do skomentowania uzyskanych wyników na stronach 114 i 117 rozprawy. Przytoczone modele pomagają przewidywać przewodność kompozytów na podstawie znajomości przewodności składowych oraz ich stosunku objętościowego, z tym, że nie można oczekiwać przewodności większej niż największa przewodność jednej ze składowych. Czy zatem można oczekiwać na bazie tych modeli, że uzyskamy zwiększenie przewodności (cel pracy) mieszając ze sobą dwa przewodniki jonowe. Ponieważ w pracy brakuje komentarza na ten temat, to proszę Autora o skomentowanie tego podczas obrony. Wydaje się, że obraz uzyskanych wyników elektrycznych byłby bardziej przejrzysty, gdyby na rysunkach przedstawiających wykresy Arrheniusa przewodności kompozytów były naniesione wyniki materiałów bazowych.

W pracy Autor przeprowadził badania elektryczne prasowanych materiałów polikrystalicznych. Uzyskanie przez Autora mierzalnych rezystancji jest sukcesem. Wyniki te jednak wydają się zupełnie niepraktyczne i w ocenie recenzenta szkoda było stracić energie na ich uzyskanie.

Autor rozprawy zajmuje się wyłącznie badaniami materiałów w postaci pastylek. Na stronie 37 przytacza bardzo obiecujący wynik literaturowy kompozytu szklisto-ceramicznego komentując, że wynik jest interesujący jedynie fundamentalnie, gdyż „wytwarzanie tego szklisto-ceramicznego materiału wymaga bowiem stosowania wysokich temperatur, a końcowy produkt jest niezwykle kruchy, co sprawia, że trudno go wykorzystać do budowy ogniwa”. Czy jednak elektrolit baterii jonowo litowej nie powinien być jak najcieńszy, aby jego rezystancja była jak najmniejsza? Czy wytworzenie tego szklisto-ceramicznego kompozytu w postaci cienkiego filmu nie byłoby nad wymiar wskazane? Prośba o wypowiedź podczas obrony, jakie Autor widzi ograniczenia i wady takiego podejścia.

Jeżeli chodzi o edytorską stronę rozprawy, to ogólnie zasługuje na pochwałę. Rozprawa doktorska jest napisana ładnym językiem, zaś rysunki są czytelne i wykonane z dużą starannością.

Oryginalny dorobek Autora

Do oryginalnego dorobku Autora zaliczam:

- wytworzenie i przebadanie kompozytów na bazie fosforanu tytanowo litowego oraz fosforanu glinowo tytanowo litowego z dodatkami fosforanu litu oraz dwóch rodzajów szkieł boranowo-litowych.

Nieodzownym wymaganiem stawianym przed kandydatem do stopnia doktora jest publikacja wyników prac w literaturze specjalistycznej. Zgodnie z bazą Scopus, Doktorant jest współautorem 10 publikacji związanych z tematyką rozprawy, w tym w 6 publikacjach jest autorem wiodącym. Czasopisma, w których opublikował wyniki należą do znanych i cenionych czasopism dyscypliny rozprawy: Journal of Alloys and Compounds (IF=4,175), Journal of the European Ceramic Society (IF=4,029), Ionics (IF=2,289), Journal of Solid State Chemistry (IF=2,291) oraz kilka razy w Solid State Ionics (IF=2,886). Zatem Autor rozprawy wykazał się znaczącym dorobkiem publikacyjnym, który potwierdza dojrzałość naukową i przygotowanie do samodzielnej pracy naukowej.

Podsumowanie

Uważam, że rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę znaczący dorobek publikacyjny Autora wnioskuję o jej wyróżnienie.

Gdańsk, 17.02.2020 r.



Piotr Jasiński