



# Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań  
tel. 61 8695 100, fax 61 8684524  
mail: office@ifmpan.poznan.pl Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

---

Poznań, dnia 23.01.2020 r.

Prof. IFMPAN dr hab. Maria Zdanowska Frączek

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Konrada Kwatka

pt: „*Kompozytowe przewodniki jonów litu powstałe na bazie  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$*

*i  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ”*

Rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Kwatka została zrealizowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Warszawie pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Jana Leszka Nowińskiego. Promotorem pomocniczym była dr inż. Wioleta Ślubowska.

Recenzowana rozprawa dotyczy właściwości elektrycznych ceramicznych kompozytowych przewodników jonów litu powstałych na bazie związków o strukturze NASICON-u,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) i  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), z dodatkiem polikrystalicznego LiF oraz szkielec litowo-borowych  $1.5 \text{Li}_2\text{O}-0.5 \text{B}_2\text{O}_3$ . Materiały te mogą znaleźć potencjalne zastosowanie, jako elektrolity stałe w bateriach wykonanych w technologii litowo-jonowej (LIB). Warunkiem ich zastosowania, jako elektrolit stały w technologii LIB, jest przewodność jonowa o wartości nie niższej niż  $10^{-4} \text{ S/cm}$  w temperaturze pokojowej.

Celem pracy było zwiększenie przewodności elektrycznej wybranych kompozytów poprzez zmianę ich mikrostruktury i proces spiekania. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autor przedłożonej rozprawy doktorskiej opracował technologię otrzymywania oraz scharakteryzował utworzone materiały bazowe i kompozyty stosując szereg metod badawczych takich jak: dyfraktometrię rentgenowską (HTXRD), spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego (MAS NMR), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), metody kalorymetryczne (TGA oraz DTA), spektroskopię impedancyjną IS oraz badanie gęstości metodą Archimedesusa, co świadczy o dużym nakładzie pracy i kompleksowym podejściu do zagadnienia.

Wykonane prace technologiczne i pomiary miały na celu pokazanie wpływu składu chemicznego oraz warunków technologicznych na właściwości elektryczne przestrzeni międzyziarnowej oraz przewodności całkowitej wybranych kompozytów. Z przeprowadzonych badań wynikła również ważna propozycja polegająca na wytypowaniu konkretnej grupy materiałów spośród badanego zestawu różnych związków jako najbardziej obiecujących materiałów z przewodnictwem litowo-jonowym, do ewentualnego ich zastosowania jako elektrolity stałe w technologii LIB.

Praca wpisuje się, zatem, w ważny obszar inżynierii materiałowej obejmującej świadome kształtowanie ściśle określonych właściwości materiałów do danych zastosowań. Wybór tematu jest, więc trafny i bardzo interesujący zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i ich zastosowań w praktyce.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest obszernym opracowaniem liczącym 141 stron, zawierającym 74 rysunki oraz 26 tabel. Tytuł rozprawy odpowiada przedstawionym wynikom badań. Pracę można podzielić na dwie części.

W pierwszej z nich (rozdziały 1 do 4) zawarto:

- wstęp, w którym autor przedstawił główny cel i motywacje do pracy (2 strony),
- część literaturową, w której można znaleźć informacje na temat:
  - przewodników superjonowych;
  - właściwości elektrycznych przewodników jonowych monokrystalicznych, polikrystalicznych i kompozytowych;
  - preparatyki materiałów (matryc i materiałów szklistych) oraz technologii uformowania kompozytów;
  - opis modeli transportu ładunku elektrycznego w przewodnikach jonowych i w materiałach kompozytowych.

Pierwszą część pracy autor zamyka krótką charakterystyką zastosowanych metod badawczych.

W części eksperymentalnej, w rozdziałach 5.1 i 5.2, autor przedstawił warunki otrzymywania materiałów bazowych, ceramicznego i polikrystalicznego LTP i LATP oraz wyniki badań właściwości tych materiałów metodami: spektroskopii impedancyjnej, dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii MAS NMR. Badania zostały uzupełnione o badania własności cieplnych, mikrostruktury, morfologii i gęstości.

Ceramicznym kompozytom materiałów bazowych LTP i LATP z wypełniaczami: fluorkiem litu LiF szkieł LBO oraz LBSO poświęcone są rozdziały 5.3 do 5.8 recenzowanej pracy. Tutaj

również autor szczegółowo opisuje sposób otrzymania kompozytów ceramicznych oraz prezentuje wyniki badań ich własności elektrycznych, cieplnych, badania morfologii, mikrostruktury i gęstości uzupełnione o ich wnikliwą analizę, dyskusje i podsumowania.

Praca zakończona jest ogólnym podsumowaniem oraz bibliografią, która liczy 100 pozycji.

Szkoda, że doktorant nie umieścił w swojej pracy spisu publikacji, których jest współautorem.

Autor z niezwykłą systematycznością zgromadził bardzo dużo oryginalnych i cennych danych. Do najważniejszych rezultatów zaliczyłabym:

- Opracowanie technologii otrzymywania kompozytów ceramicznych na bazie związków o strukturze NASICON-u o właściwościach pozwalających na ich zastosowanie w technologii LIB,
- określenie, na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, składu fazowego otrzymanych materiałów i sprawdzenie czy w procesie technologicznym nie powstały fazy, które świadczą o złym przereagowaniu materiału,
- zbadanie metodą HT XRD oraz MAS NMR na jądrach  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^7\text{Li}$  oraz  $^{11}\text{B}$  procesów zachodzących w przestrzeni międzyziarnowej i na granicy ziaren i wskazanie ich bezpośredniego wpływu na całkowitą przewodność elektryczną otrzymanych kompozytów.
- gruntowne zbadanie metodą spektroskopii impedancyjnej elektrycznych właściwości materiałów bazowych oraz otrzymanych kompozytów ceramicznych.

Rozprawa jest zredagowana na ogół starannie. Z obowiązku recenzenta mam jednak zastrzeżenia, do jakości rysunków stanowiących graficzną ilustrację prezentowanych wyników. Rysunki są zbyt małe, co sprawia, że szczegóły przedstawionych na nich wykresów są mało widoczne a legendy umieszczone w insertach są często nieczytelne.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników. Praca jest, moim zdaniem, znakomita pod względem eksperymentalnym. Autor zgromadził dużo oryginalnych i cennych danych eksperymentalnych, do uzyskania, których zastosował kilka bardzo dobrze dobranych metod badawczych. Rezultaty przedstawione są w sposób rzetelny i nie budzący wątpliwości. Cel pracy został osiągnięty, a praca zawiera elementy nowości.

**Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Kwatka pt „Kompozytowe przewodniki jonów litu powstałe na bazie  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  i  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych. Wnoszę, o dopuszczenie autora tej pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Wnioskuje także o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej, przy założeniu, że zostaną spełnione inne, ustalone przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne PW, warunki.

*Stanisław Zolotarewski-Figurski*