

Dr hab. inż. Wojciech Wróbel
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

Wpłynęło dnia 21.11.2016
L. dz. 63/UFT;MS/SN/2016
Zał. —

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Tadeusza Miruszewskiego

Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$

Rozwój urządzeń elektrochemicznych nowej generacji takich jak baterie, ogniwa paliwowe czy też pompy i czujniki gazów, wymaga poszukiwania i badania nowych materiałów charakteryzujących się odpowiednimi właściwościami fizycznymi, w tym np. wysokim przewodnictwem jonowym albo mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Przedstawiona do recenzji rozprawa mgr. inż. Tadeusza Miruszewskiego wpisuje się w ten nurt badań i koncentruje na bardzo ciekawej, badanej przez wiele zespołów badawczych, grupie materiałów o strukturze perowskitu wywodzących się od tytanianu strontu $SrTiO_3$.

Rozprawa doktorska mgr inż. Tadeusza Miruszewskiego pt. „Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ ” liczy ponad 220 stron wraz z bibliografią i podzielona została przez autora na 6 rozdziałów. Krótkie wprowadzenie przedstawione w Rozdziale 1 służy odpowiedniemu uzasadnieniu podjętych badań. Podstawowym celem pracy, postawionym przez autora, było otrzymanie i scharakteryzowanie materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym na bazie domieszkowanego tytanianu strontu oraz żelazianu strontu. W Rozdziale 2 zarysowane zostały badania jakie służyły realizacji tego celu oraz dodatkowe cele takie jak opracowanie niskotemperaturowej metody syntezy badanych związków oraz opracowanie metody pomiaru liczb przenoszenia dla związków charakteryzujących się niskim przewodnictwem jonowym. Postawiony podstawowy cel pracy a także dodatkowe cele i tezy badawcze są dobrze określone i odnoszą się do aktualnych problemów badawczych joniki ciała stałego. Wydaje się jednak, że w tym rozdziale autor powinien poświęcić więcej uwagi uzasadnieniu dlaczego wybrana została domieszka Fe^{3+} a nie np. Nb^{5+} oraz określeniu roli jaką pełni domieszka Y^{3+} . Należy w tym miejscu zaznaczyć, że sformułowanie tytułu pracy „domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ ” oraz powszechnie stosowane przez autora sformułowania typu „perowskity $Sr(Ti,Fe)O_3$ ” sugerują, że w badanym układzie nie występują żadne inne kationy poza Sr, Ti oraz Fe. Tym bardziej więc już w początkowych rozdziałach pracy wskazane jest jednoznaczne określenie dlaczego we wszystkich badanych próbkach

występuje domieszka itrowa i dlatego wybrany został układ z 7% zastąpieniem kationów strontu kationami itru.

Rozdział 3 pracy stanowi część teoretyczną rozprawy, w której w bardzo kompleksowy sposób, z wykorzystaniem bardzo wielu (ponad 200) dobrze dobranych pozycji literaturowych, przedstawione zostały informacje nt. związków o strukturze perowskitu. Szczególną uwagę autor poświęcił tytanianowi strontu, jego strukturze krystalicznej, elektronowej oraz chemii defektów a także zmianom chemii defektów pod wpływem domieszkowania tytanianu strontu tlenkami różnych metali. Osobny rozdział poświęcono żelazianowi strontu domieszkowanemu tlenkami różnych metali ze szczególnym uwzględnieniem właściwości elektrycznych tej grupy związków. W Rozdziale 3 przedstawione zostały również podstawowe informacje literaturowe nt. przewodnictwa jonowego i elektronowego w badanych w pracy związkach o strukturze perowskitu.

W Rozdziale 4 opisana została preparatyka badanych próbek oraz podstawy fizyczne stosowanych w pracy metod badawczych. Badane próbki otrzymane zostały za pomocą trzech różnych metod - oprócz standardowej metody reakcji w ciele stałym i metody Pechiniego opracowana została także niskotemperaturowa metoda oparta na zmodyfikowanej metodzie syntezy z prekursorów polimerowych. W pracy wykorzystanych zostało wiele metod badawczych takich jak dyfraktometria rentgenowska wraz z analizą Rietvelda, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM wraz z mikroanalizą rentgenowską EDS, spektroskopia FTIR, analiza termiczna, metoda Archimedesesa, stałoprądowa czteropunktowa metoda pomiaru przewodności elektrycznej, spektroskopia impedancyjna, metoda relaksacji przewodnictwa elektrycznego oraz zmodyfikowana metoda Hebba-Wagnera wyznaczania składowych przewodności całkowitej. Należy podkreślić, że metody badawcze wybrane zostały przez autora w przemyślany sposób umożliwiając kompleksowe określenie właściwości strukturalnych i elektrycznych badanych próbek i świadczą o dobrym warsztacie eksperymentalnym autora. Jako swoisty lapsus należy przy tym uznać zaliczenie przez autora metody Archimedesesa oraz analizy termicznej do metod badań strukturalnych.

W szczególności należy docenić opracowaną w ramach niniejszej rozprawy modyfikację metody Hebba-Wagnera wyznaczania udziału przewodnictwa jonowego i elektronowego w przewodnictwie całkowitym (liczby przenoszenia), która umożliwia wyznaczenie przewodności jonowej w materiałach o wysokiej liczbie przenoszenia dla elektronów. W Rozdziale 5.1 opisane zostały wyniki pomiarów testowych tej zmodyfikowanej metody Hebba-Wagnera na materiale referencyjnym LSM (tlenek lantanowo-strontowo-manganowy).

Główne wyniki badań przedstawione zostały w Rozdziałach 5.2, 5.3 i 5.4. Rozdział 5.2 pracy przedstawia wyniki badań strukturalnych, elektrycznych i transportu tlenu w badanych związkach typu $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Z racji wielości i różnorodności stosowanych metod badawczych a więc w konsekwencji mnogości prezentowanych wyników wskazane było by wyróżnienie dodatkowych podrozdziałów czy sekcji opisujących poszczególne typy

eksperymentów. Wydaje mi się również, że korzystniej było by przenieść część wyników badań opisujących właściwości próbek zredukowanych podczas wygrzewania w atmosferze wodoru do Rozdziału 5.3 gdzie dyskutowane są efekty odstępstwa od stechiometrii w badanych związkach. W recenzowanej pracy mgr. inż. Tadeusz Miruszewski wykazał mi.in. że możliwe jest wytworzenie monofazowych związków badanego układu w szerokim zakresie podstawień oraz że charakteryzują się one mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym z niewielkim udziałem składowej jonowej (t_{ion} około 0.1). Opisując wpływ domieszkowania żelazem na parametry struktury autor zauważa, że przesunięcie pików dyfrakcyjnych w funkcji stopnia domieszkowania „spowodowane jest nieco mniejszym rozmiarem komórki elementarnej żelazianu strontu”. Szkoda, że dla tak ciekawego zestawu danych dla monofazowych próbek nie został przygotowany wykres stałej sieci w funkcji stopnia domieszkowania, który umożliwiłby zweryfikowanie prawa Wegarda i powiązanie tych zmian z różnymi promieniami jonowymi kationów tytanu i żelaza.

Szczególnie ciekawe, moim zdaniem, są wyniki uzyskane na podstawie metody relaksacji przewodnictwa. Współczynnik dyfuzji i współczynnik wymiany powierzchniowej są generalnie bardzo ważnymi parametrami charakteryzującymi materiały potencjalnie stosowane w urządzeniach elektrochemicznych, jednak parametry te są trudne do wyznaczenia eksperymentalnie. Interesująca jest również zgodność liczb przenoszenia wyznaczonych w pracy na podstawie metody relaksacji przewodnictwa z wynikami pomiarów liczb przenoszenia metodą Hebbha-Wagnera. Autor zauważa ciekawy efekt różnych czasów osiągnięcia równowagi termodynamicznej podczas przechodzenia z atmosfery redukującej do utleniającej niż w przypadku gdy gaz zmienia się z utleniającego na redukujący i podaje wiarygodne wyjaśnienie tej różnicy.

Wpływ niestechiometrii na właściwości fizyczne wybranych perowskitów pochodnych od tytanianu strontu przedstawiony został w Rozdziale 5.3. Wykazany został istotny wpływ nadmiaru jak i niedoboru strontu w badanych związkach na strukturę i właściwości elektryczne badanych związków. Szczególnie ciekawe są wyniki przewodności próbek poddanych wcześniej redukcji w atmosferze wodoru pokazujące ogromny skok wartości przewodnictwa ale również zmianę mechanizmu przewodnictwa. Wydaje się jednak, że należało by uzupełnić te wyniki o pomiary w kolejnych cyklach grzania i chłodzenia tak aby można było ocenić czy zmiany przewodnictwa pod wpływem atmosfery redukującej są odwracalne i czy nie są związane z degradacją próbki.

W Rozdziale 5.4 przedstawione zostało porównanie właściwości strukturalnych i elektrycznych związków $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_1O_{3-δ}$ oraz $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}$ otrzymanych za pomocą trzech różnych metod syntezy – reakcji w ciele stałym, metody Pechiniego oraz opracowanej przez autora metody syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP). Jak zostało podkreślone w podsumowaniu Rozdziału 5.4.1 udało się opracować metodę NMPP, która pozwala na uzyskanie monofazowych nanostrukturalnych materiałów (40-50nm) w niskiej temperaturze (nieprzekraczającej 500°C). Trudno jest niestety zrozumieć cel dalszej zastosowanej

procedury wygrzewania próbek otrzymanych różnymi metodami w 1400°C przez 24h. Wydaje się, że w ten sposób oprócz niepotrzebnego rozrostu ziaren i doprowadzono również do wytrażeń innych faz. W efekcie zniweczony został cały wysiłek uzyskania monofazowych związków niskotemperaturowymi metodami Pechiniego oraz NMPP a porównywanie właściwości elektrycznych próbek z szeregiem mniej lub bardziej określonych wytrażeń nie może być w pełni wiarygodne i konkluzywne.

Rozprawę kończy zwięzłe podsumowanie najważniejszych wyników pracy oraz bibliografia. Przedstawiona do recenzji praca jest starannie zredagowana i napisana poprawnym językiem naukowym z bardzo nielicznymi uchybieniami redakcyjnymi i stylistycznymi. Należy podkreślić, że mgr. inż. Tadeusz Miruszewski posiada imponujący dorobek naukowy z 10 publikacjami z listy filadelfijskiej w tym w 4 jest pierwszym autorem oraz 7 publikacji spoza listy JCR. Jest także autorem 4 rozdziałów w monografiach recenzowanych. Był uczestnikiem 17 konferencji naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym, na których prezentowane były wyniki jego pracy.

Stwierdzam, że rozprawa przedstawiona przez mgr. inż. Tadeusza Miruszewskiego z nadmiarem spełnia merytoryczne, formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, wnoszę więc o dopuszczenie mgr. inż. Tadeusza Miruszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie uznając bogactwo przeprowadzonych badań a także ich wartość naukową potwierdzoną także publikacjami w recenzowanych pismach naukowych wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tadeusza Miruszewskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Wojciech Widel', is located in the lower right quadrant of the page.