

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz
Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i Nanotechnologii
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Politechnika Wrocławska
50-370 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

Wrocław, 14.11.2016

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	30.11.2016
L. dz.	70/WFTiMS/5N/2016
Zał.	-

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY WYDZIAŁU FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ POLITECHNIKI GDANSKIEJ

Tytuł rozprawy: Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O: wytwarzanie i właściwości

Autor rozprawy: mgr inż. Marta Prześniak-Welenc

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Barbara Kościelska, prof. nadzw. PG

Promotor pomocniczy: dr inż. Leszek Wicikowski

W ostatnich czasach wytwarzanie i badanie nanostruktur tlenków metali jest obiektem intensywnych badań. Jest to spowodowane nowymi właściwościami tych nanostruktur w porównaniu do właściwości materiałów objętościowych. Nanostruktury tlenków metali znajdują zastosowanie w katalizie, elektrochemii i przyrządach takich jak np. nano-sondy, tranzystory polowe, sensory bio-chemiczne oraz elementy magazynujące/przetwarzające energię. Pośród badanych tlenków szczególne miejsce zajmują tlenki wanadu, których nanostruktury były do tej pory badane pod względem zastosowań w sensorach, elementach spintronicznych oraz jako podłoża do nanolitografii. Typowo, do wytwarzania warstw tlenków wanadu stosowane są techniki CVD, technika zol-żelowa oraz różne warianty rozpylania magnetronowego.

Mgr inż. Marta Prześniak-Welenc - autorka rozprawy, postawiła sobie za cel opracowanie taniej metody wytwarzania nanostruktur różnych tlenków wanadu, techniką zol-żel, uzyskiwanych przez zmianę wybranych parametrów procesu syntezy oraz zbadanie ich właściwości i określenie potencjalnych obszarów zastosowań.

Na podstawie wyczerpującego przeglądu literaturowego, przeprowadzonych, przy jej współudziale, prac eksperymentalnych oraz wielostronnej analizy danych pomiarowych Autorka sformułowała trzy tezy badawcze, że:

- „możliwe jest otrzymanie metodą zol-żel różnych struktur nanokrystalicznych w układzie V-O z jednego materiału wyjściowego,

- zastosowanie różnych warunków syntezy takich, jak: temperatura wygrzewania i atmosfera powinny znacząco wpływać na morfologię otrzymywanych nanostruktur tlenków wanadu i stopień utlenienia wanadu,
- wytworzone struktury nanokrystaliczne w układzie V–O powinny cechować się podobnymi bądź lepszymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi względem komercyjnie dostępnego materiału ”

Praca ma charakter doświadczalno-technologiczny. Ma ona duży element nowości, a jej tematyka jest aktualna i ważna dla badań stosowanych w obszarze inżynierii nanomateriałów. Składa się ona ze streszczenia, alfabetycznego wykazu ważniejszych skrótów, wprowadzenia, w którym sformułowano cel pracy, pięciu głównych rozdziałów, podsumowania, spisu literatury, spisu tabel i spisu rysunków.

W rozdziale pierwszym przedstawiono podstawowe właściwości wybranych tlenków wanadu oraz przykłady ich zastosowań. Omówiono metody wytwarzania cienkich warstw tlenków wanadu oraz metody ukierunkowanego wzrostu nanostruktur.

W rozdziale drugim omówiono metody badawcze zastosowane do charakteryzacji właściwości strukturalnych, elektrycznych, elektrochemicznych i mechanicznych wytwarzanych nanostruktur tlenków wanadu. W drugiej części rozdziału przedstawiono dokładny opis procesu ich syntezy.

W rozdziale trzecim przedstawiono wyniki badań właściwości nanostruktur pentatlenku diwanadu (V_2O_5), wytwarzanych w formie objętościowej, na cienkich warstwach oraz osadzanych na trawionych podłożach krzemowych, w atmosferze utleniającej. W rozdziale tym zawarto również rozważania dotyczące potencjalnych obszarów aplikacji nanostruktur V_2O_5 w elementach magazynujących energię.

Rozdział czwarty zawiera wyniki badań strukturalnych tlenków wanadu (VO_2/V_2O_3), w formie objętościowej, wytwarzanych w atmosferze obojętnej oraz wyniki badań tych nanostruktur metodami analizy termicznej.

W rozdziale piątym przedstawiono wyniki badań strukturalnych tritlenku diwanadu (V_2O_3) w formie objętościowej i tlenków V_6O_{13} oraz VO_2 wytwarzanych w postaci cienkich warstw, w atmosferze redukującej w zależności od temperatury wygrzewania.

Rozdział piąty zawiera podsumowanie przeprowadzonych badań. Wskazano również elementy potwierdzające słuszność sformułowanych tez badawczych.

Podstawą prowadzonych prac badawczych było przeprowadzenie przez Autorkę rozprawy wszechstronnej analizy danych literaturowych dotyczących wytwarzania, właściwości i obszarów potencjalnych zastosowań tlenków wanadu. Na podkreślenie zasługuje obszerny

i aktualny przegląd literaturowy, dotyczący tematyki prowadzonych badań. Autorka powołuje się na 155 prac źródłowych, z których większość zostało opublikowane po roku 2000. Jednocześnie w przeglądzie literaturowym obecne są pozycje literaturowe opublikowane wiele lat temu, istotne z punktu widzenia technologii i właściwości tlenków wanadu. W przypadku 5 cytowanych prac mgr inż. Marta Prześniak-Welenc jest ich pierwszym autorem lub współautorem. Są to prace wieloautorskie, co jest całkowicie zrozumiałe w przypadku prowadzenia prac technologicznych. Wnioski z analizy tych badań sformułowano w sposób jasny i przekonujący. Dobór źródeł, sposób ich wykorzystania i prezentowania oraz umiejętność krytycznej analizy prezentowanych w nich wyników, potwierdzają bardzo dobrą wiedzę Autorki w dziedzinie prowadzonych badań. Jest to tym istotniejsze, że dostępne dane literaturowe, dotyczące nanostruktur tlenków wanadu, chociaż stosunkowo obszerne, są często niepełne i rozbieżne. Wynika to głównie z faktu istotnego wpływu na ich właściwości czynników technologiczno-aparaturowych. Analiza danych literaturowych posłużyła Autorce rozprawy do zaplanowania i realizacji oryginalnego procesu syntezy nanokrystalicznych tlenków wanadu techniką zol-żelową, przy zastosowaniu jednego materiału źródłowego (zolu) uwzględniającego specyfikę procesu.

Autorka zrealizowała postawione wszystkie sformułowane cele pracy. Wykazała się ona również cenną umiejętnością współpracy, w zakresie charakteryzacji warstw z badaczami zarówno z Politechniki Gdańskiej oraz z Instytutu Wysokich Ciśnień w Warszawie. Do charakteryzacji wytwarzanych warstw tlenków wanadu Autorka rozprawy zastosowała szereg zaawansowanych technik pomiarowych takich jak: XRD, XPS, FTIR, SEM, TEM, AFM, spektroskopia impedancyjna, metody analizy termicznej, nanoindentacja, metody galwanostaticznego ładowania i rozładowywania, woltamperometria oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

Wielowątkowość prowadzonych prac badawczych obejmujących: projektowanie procesów technologicznych wytwarzania tlenków wanadu, metodą zol-żelową, oraz dobrze udokumentowane zbadanie ich właściwości pozwalają stwierdzić, że do rozwiązania postawionych zagadnień zostały użyte właściwe metody, które umożliwiły udowodnienie sformułowanych w pracy trzech tez badawczych.

Praca jest oryginalna, a prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek Autorki. Należy podkreślić, że choć wykorzystana do wytwarzania tlenków wanadu metoda zol-żel jest metodą znaną i stosunkowo prostą, to nanostruktury otrzymane opracowaną w pracy doktorskiej technologią, mają dobre właściwości, pozwalające na zastosowanie ich jako materiału katodowego w ogniwach Li-ion. Uzyskano znaczącą poprawę parametrów

użytkowych ogniów oraz lepszą stabilność cykliczną przy dużych wartościach prądu rozładowania, w stosunku do większości podobnych struktur prezentowanych w literaturze.

Do najważniejszych jej osiągnięć można zaliczyć:

- wykazanie, że możliwe jest otrzymanie metodą zol-żel różnych struktur nanokrystalicznych tlenków wanadu z materiału źródłowego,
- określenie zależności między temperaturą wygrzewania i atmosferą, w której realizowana była synteza a morfologią otrzymywanych nanostruktur tlenków wanadu i stopniem utlenienia wanadu,
- zbadanie wpływu parametrów procesu syntezy na właściwości fizyczne i chemiczne uzyskiwanych tlenków wanadu,
- wykazanie, że w wyniku zmiany atmosfery wygrzewania, możliwe jest uzyskiwanie w formie objętościowej trzech spośród czterech głównych tlenków wanadu w układzie V-O: V_2O_5 , VO_2 i V_2O_3 a w postaci cienkich warstw można uzyskiwać dwa główne tlenki w układzie V-O: V_2O_5 , i VO_2 oraz jeden tlenek typu Magnéli (V_6O_{13}).

Opracowane przez Autorkę nanostruktury tlenków wanadu mogą znaleźć zastosowanie w elementach magazynujących energię oraz sensorach. Prezentowane wyniki badań mają istotne znaczenie dla rozszerzenia stanu wiedzy dotyczącej wytwarzania nanokrystalicznych tlenków wanadu i stanowią istotny wkład w rozwój tej tematyki badawczej. O oryginalności i nowatorstwie prowadzonych badań świadczą liczne prace naukowe opublikowane w recenzowanych czasopismach, których mgr inż. Marta Prześniak-Welenc jest współautorem (8 z listy JCR oraz 5 w innych materiałach recenzowanych).

Rozprawa napisana jest w sposób staranny, jasny i logiczny, poprawny pod względem językowym i stylistycznym. Jej układ jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Niewielkie zastrzeżenia można mieć do stosowanych określeń czy stosowanego nazewnictwa.

Recenzowana rozprawa dotyczy problematyki opracowania procedury wytwarzania nanostruktur różnych tlenków wanadu metodą zol-żel, zbadania ich właściwości oraz określenia potencjalnych obszarów ich zastosowań. Ze względu na złożoność tego zagadnienia uważam, że rozprawa nie ma słabych stron i istotnych wad. Jednak, jeżeli jest to możliwe recenzent chciałby uzyskać bardziej szczegółowe informacje, dlaczego zdecydowano się tylko na izotropowe trawienie podłoża krzemowych i dlaczego wybrano do prowadzonych eksperymentów podłoża krzemowe o orientacji (111)Si.

Prezentowana praca ma duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Opracowane nanokrystaliczne warstw tlenków wanadu mogą zostać zastosowane na przykład w elementach magazynujących energię. Dodatkowo, nanostruktury tlenków wanadu, osadzone na podłożach

krzemowych, mogą być stosowane jako warstwy sensorowe. Rozprawa bez wątpienia przyczyni się też do dalszego rozwoju stanu wiedzy w dziedzinie badań

Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za bardzo dobrą, zasługującą na wyróżnienie. Dlatego mając również na uwadze szeroki wachlarz zastosowanych technik pomiarowych, wnikliwą analizę danych oraz znaczenie naukowe uzyskanych wyników badań i dorobek naukowy Kandydatki, recenzent wnosi wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Prześniak-Welenc.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr inż. Marty Prześniak-Welenc stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autorki oraz spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Dlatego biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr inż. Marty Prześniak-Welenc i pozytywną ocenę Jej rozprawy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr inż. Marta Prześniak-Welenc spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej Rozprawy

R. Paszkiewicz

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz