

Wpłynęło dnia 04.11.2016 r.
Kod: 58/WFT:MS/5N/2016
Zał.

Prof. dr hab. Franciszek Krok Warszawa, 26 października 2016
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego
pt. „Wpływ domieszkowania na strukturę i właściwości elektryczne niobianu
lantanu”**

Rozprawa dotyczy właściwości fizycznych, głównie elektrycznych, materiałów o przewodnictwie protonowym. Zainteresowanie materiałami wykazującymi tego rodzaju przewodnictwo jest stymulowane z jednej strony ich atrakcyjnością poznawczą, a z drugiej strony możliwościami ich praktycznego wykorzystania. Poszukuje się bowiem materiałów o dużej przewodności protonowej, które mogłyby być zastosowane jako elektrolity w różnego rodzaju urządzeniach elektrochemicznych, a w szczególności w elektrochemicznych źródłach energii elektrycznej. Opracowanie dobrego przewodnika protonowego umożliwiłoby szerszą komercjalizację technologii ważnych dla energetyki wodorowej. Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Sebastiana L. Wachowskiego, której przedmiotem badań jest jeden z bardziej obiecujących przewodników protonowych, tj. związek LaNbO_4 oraz materiały uzyskane w wyniku jego domieszkowania, znajduje się w tym bardzo aktualnym i ważnym nurcie badań.

Praca doktorska mgr inż. Sebastiana L. Wachowskiego została przygotowana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod opieką prof. dr hab. Marii Gazdy i dr inż. Aleksandry Mielewczyk-Gryń jako promotora pomocniczego.

Recenzowana praca liczy ogółem 147 stron. Zawiera 9 numerowanych rozdziałów, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz ważniejszych skrótów i symboli użytych w pracy. Praca zawiera również obszerną bibliografię liczącą 190 pozycji.

Rozprawa rozpoczyna się przedstawieniem motywacji, celów badawczych oraz tezy pracy (Rozdział 1). W pracy postawiono następujące tezy badawcze:

1. Poprzez częściowe zastąpienie niobu pierwiastkiem izowalencyjnym w niobianie lantanu możliwy jest:

- wpływ na temperaturę strukturalnej przemiany fazowej,
- uzyskanie materiału o tetragonalnej strukturze szelitu w temperaturze pokojowej i o stałym współczynniku rozszerzalności temperaturowej do 1000°C .

2. Możliwe jest uzyskanie za pomocą domieszkowania izowalencyjnego materiału o wyższej niż w przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu całkowitej przewodności elektrycznej w temperaturze $500 - 900^\circ\text{C}$.

3. W materiale uzyskanym poprzez domieszkowanie izowalencyjne defekty protonowe są dominującymi nośnikami ładunku.

4. Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach pracy możliwe jest zaproponowanie modelu defektów opisującego właściwości elektryczne materiału.

Tak sformułowane tezy pracy wyznaczają też jej cel, którym, ogólnie biorąc było wytworzenie i zbadanie jednofazowych materiałów domieszkowanych izowalencyjnie, a w szczególności wytworzenie i zbadanie wysokotemperaturowego przewodnika protonowego o strukturze tetragonalnej, który nie ulega strukturalnej przemianie fazowej w zakresie temperatur pomiędzy temperaturą pokojową a temperaturą 1000°C. Zakres zaplanowanych badań obejmował wszystkie etapy: od syntez po wielostronną charakteryzację (struktura, mikrostruktura, właściwości elektryczne, stany walencyjne pierwiastków wchodzących w skład badanych materiałów, itp.).

Część teoretyczna rozprawy zawiera, bazujący na literaturze, przegląd zagadnień dotyczący przewodnictwa protonowego w ciałach stałych i zastosowań wysokotemperaturowych przewodników protonowych (Rozdział 2) oraz bardziej szczegółowy opis poświęcony przewodnikowi protonów, niobianowi lantanu, będącemu przedmiotem tej pracy (Rozdział 3). W przeglądzie tym uwaga jest skupiona głównie na strukturalnych uwarunkowaniach przewodnictwa jonowego.

Do tej części pracy zaliczam też opis metodyki badań wykonanych w recenzowanej pracy (Rozdział 4). Dla realizacji postawionych zadań mgr inż. Sebastian Wachowski opanował i skutecznie wykorzystał szereg metod doświadczalnych służących do monitorowania procesu syntezy badanych materiałów oraz badania właściwości zsyntezowanych próbek. W skład stosowanych metod badawczych wchodziły:

dyfrakcja rentgenowska (XRD) z analizą Rietvelde, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z mikroanalizą pierwiastkową (EDS), dylatomia, skaningowa kalorymetria różnicowa (DTA) sprzężona z termogravimetrią (TGA), kalorymetria „drop-solution”, nisko- oraz wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, pomiar współczynnika dyfuzji jonów tlenowych z wykorzystaniem spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS).

Wszystkie te techniki zostały wybrane w sposób celowy. Nie brakuje też żadnej istotnej informacji na temat metodologii pomiarów, użytej aparatury czy wykorzystanego oprogramowania.

Warto podkreślić, że część badań została wykonana we współpracy z wiodącymi ośrodkami zagranicznymi. Część pomiarów właściwości cieplnych: TG, DSC, wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego oraz kalorymetrię typu „drop-solution”) przeprowadzono we współpracy z grupą badawczą prof. A. Navrotsky z University of California Davis w Stanach Zjednoczonych. Badania metodą XPS przeprowadzono w Imperial College London w Wielkiej Brytanii we współpracy z dr. D. Paynem a pomiar współczynnika dyfuzji tlenu w strukturze domieszkowanego niobianu lantanu został przeprowadzony również w Imperial College London w Wielkiej Brytanii we współpracy z prof. S. Skinnerem.

Oceniając część literaturowo – teoretyczną należy podkreślić bardzo dobre przygotowanie teoretyczne Doktoranta - mgr inż. Sebastian Wachowski wykazał, że posiada dużą specjalistyczną wiedzę związaną z tematyką pracy. Dzięki temu sens i cel pracy własnej Doktoranta zostały dobrze uzasadnione.

Może tylko w części tej niepotrzebnie Doktorant zbyt szeroko wprowadzał pojęcia podstawowe, jak sieć Bravais, definicje dotyczące defektów punktowych, termodynamiki defektów punktowych, czy też bardzo szeroki opis stosowanych metod (w sumie stanowi to ok. połowy całej dysertacji).

Rozdziały 5 – 7, obejmujące całokształt pracy własnej Doktoranta stanowią zasadniczą część dysertacji. W rozdziale 5 przedstawiono opis otrzymywania materiałów i ich przygotowania do badań. Rozdział 6 zawiera wyniki własnych prac badawczych. Rozdział ten podzielony został na cztery części, w których zawarte są wyniki doświadczalne, ich analiza oraz szeroka dyskusja odpowiednio właściwości strukturalnych, mikrostruktury, cieplnych oraz elektrycznych. Biorąc pod uwagę bogactwo przedstawionych i przedyskutowanych wyników cenne jest umieszczenie przez Doktoranta zwięzłego podsumowania najważniejszych wyników i wniosków po każdej z tych części.

Końcowe rozdziały dysertacji zawierają zestawienie i podsumowanie uzyskanych wyników i główne wnioski wyprowadzone z przeprowadzonych badań (Rozdział 7), spis tabel i rysunków (Rozdział 8) oraz bibliografię (Rozdział 9).

Przedmiotem badań prezentowanych w recenzowanej rozprawie doktorskiej jest niobian lantanu LaNbO_4 oraz związki uzyskane przez izowalencyjne domieszkowanie w podsięci jonów niobu. Jako domieszki – jony częściowo zastępujące jony niobu stosowano antymon, arsen, tantal lub wanad. Badane były materiały o założonym składzie $\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $\text{A} = \text{As, Sb, Ta, V}$; $0 \leq x \leq 0,3$, wytwarzane metodą reakcji w fazie stałej. Badania dotyczące domieszkowania niobianu lantanu antymonem i arsenem są pierwszymi raportowanymi w literaturze. W szczególności badania skoncentrowano na związku LaNbO_4 domieszkowanym antymonem.

Na szczególne podkreślenie zasługuje to, że otrzymane materiały były wszechstronnie i kompleksowo zbadane. Badania dotyczyły zarówno ich struktury krystalicznej, mikrostruktury jak i właściwości cieplnych i elektrycznych i prowadzone były w szerokim zakresie temperatury, ciśnienia parcjalnego tlenu i pary wodnej. Dało to możliwość zbadania występujących zjawisk, np. przejścia fazowego nie tylko w pomiarach dyfrakcyjnych ale i mechanicznych, elektrycznych czy też cieplnych.

Praca zawiera bardzo dużo gruntownie przedyskutowanych wyników cząstkowych, rzetelnie podsumowywanych w poszczególnych rozdziałach. Dlatego w tej recenzji ograniczę się jedynie do wskazania najważniejszych moim zdaniem wyników rozprawy oraz do zamieszczenia uwag dotyczących wybranych zagadnień.

Za najważniejsze osiągnięcia badawcze rozprawy uważam:

- 1) Wykazanie, że poprzez domieszkowanie można stabilizować jedną z dwóch struktur LaNbO_4 : związek ten wykazuje polimorfizm, tj. posiada strukturę jednoskośną w temperaturach niskich oraz strukturę tetragonalną w temperaturach wysokich (przemiana fazowa w temperaturze ok. 500°C). Wykazano, że antymon, arsen i wanad stabilizują strukturę tetragonalną w tym związku a domieszka tantalowa stabilizuje jego strukturę jednoskośną, która charakteryzuje się również gorszymi właściwościami elektrycznymi. Wykazano przy tym, że głównymi czynnikami wpływającymi na strukturę domieszkowanych związków nie są promień jonowy domieszki czy też jej konfiguracja elektronowa ale jej elektroujemność.
- 2) Wykazanie, że domieszkowanie niobianu lantanu wanadem, arsenem i antymonem powoduje zmniejszenie temperatury przemiany fazowej i rozszerzenie zakresu temperaturowego, w którym materiał ma strukturę tetragonalną. W szczególności, związek, w którym koncentracja domieszek antymonu wynosi 30% mol. ma strukturę tetragonalną w zakresie od

temperatury pokojowej do 1000°C i ma stały współczynnik rozszerzalności cieplnej. Wytworzenie materiału o takich właściwościach było jednym z celów recenzowanej pracy.

- 3) Stwierdzenie, że przemiana fazowa w materiałach domieszkowanych antymonem jest przemianą drugiego rodzaju. Wykazano również, że w materiałach tych występuje liniowa zależność pomiędzy odkształceniami samoistnymi (wyznaczonymi na podstawie parametrów komórki elementarnej) i parametrem uporządkowania Landau'a.
- 4) Przeprowadzenie analizy struktury defektowej w badanych związkach i określenie występujących w nich mechanizmów przewodnictwa elektrycznego. Określono rodzaj dominujących nośników prądu w zależności od rodzaju atmosfery i zakresu temperatury. Wykazano, że w temperaturach poniżej 800°C w atmosferach wilgotnych w niobianie lantanu domieszkowanym antymonem dominuje przewodnictwo protonowe a w temperaturach wyższych i w atmosferach suchych istotny udział ma przewodnictwo dziurowe.
- 5) Wyznaczenie w pomiarach SIMS wartości współczynnika dyfuzji własnej jonów tlenu w materiale domieszkowanym antymonem i wykazanie na podstawie tych badań, że przewodnictwo tych jonów ma znikomy wkład do przewodnictwa w tym materiale.
- 6) Wyznaczenie szeregu parametrów cieplnych niobianu lantanu domieszkowanego antymonem. M.in. wyznaczono temperatury Debye'a i Einsteina w pomiarach ciepła właściwego badanych związków. Dane te dostarczyły informacji dotyczących rodzaju wiązań w badanych materiałach. Wskazano na korelację pomiędzy tymi parametrami a energią aktywacji przewodnictwa.

Ta lista szczegółowych osiągnięć pozwala mi z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Doktorant w pełni zrealizował cel sformułowany na początku rozprawy. Rozprawa doktorska mgr inż. Sebastiana L. Wachowskiego zawiera wiele wiarygodnych wyników komplementarnych badań odnoszących się do struktury, właściwości cieplnych i elektrycznych. Doktorant potrafił te wszystkie dane ułożyć w logiczny ciąg, poddać wszystkie wyniki skrupulatnej analizie. Potrafił też sformułować szczegółowe wnioski i uzasadnić je w przekonujący sposób, opierając się zarówno na badaniach własnych jak i doniesieniach literaturowych. Praca jest napisana w sposób logiczny i przejrzysty.

Jeśli chodzi o niedociągnięcia, czy też niejasności na które natrafiłem podczas studiowania tej rozprawy, to jest ich niewiele. W szczególności chciałbym zwrócić uwagę na następujące:

1. Jako reagent, wprowadzający domieszkę antymonowa stosowano Sb_2O_3 , czyli antymon z założenia był na trzecim stopniu utlenienia (Sb^{3+}). Oznacza to, że wprowadzana domieszka nie była izowalencyjna z niobem i założony skład w tym przypadku nie powinien być opisywany wzorem $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$. Ma to wpływ na szereg interpretacji proponowanych w pracy. Np. należałoby rozważyć, czy domieszkowanie antymonem, jako izowalencyjnym z lantanem nie polega na podstawieniu w podsieci lantanu. Warto przy tym podkreślić, że badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) wykazały, że w badanych związkach antymon występuje zarówno na trzecim jak i na piątym stopniu

- utlenienia, przy czym udziały Sb^{3+} i Sb^{5+} w całkowitej zawartości antymonu w materiale są mniej więcej równe.
2. W rozprawie wiele uwagi poświęcono rodzajowi przewodnictwa w badanych materiałach; przewodnictwo protonowe, przewodnictwo jonów tlenu, przewodnictwo elektronowe. Brak jednak odniesienia do możliwości ścisłego określenia udziałów tych przewodnictw.
 3. W pracy występują drobne błędy, np. w wykazie reagentów Nb_2O_3 zamiast Nb_2O_5 , czy też niezręczne sformułowania, np. „struktura ...coraz bardziej jednoskośna” (str. 71).

Te mankamenty w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę ogólnej pracy.

W konkluzji stwierdzam, że Doktorant osiągnął postawiony cel, otrzymał nowe i oryginalne rezultaty badań oraz zastosował poprawną ich interpretację. Uważam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Sebastiana L. Wachowskiego spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Wagę recenzowanej rozprawy wzmocnia fakt, że Doktorant jest współautorem 6 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach filadelfijskich. Biorąc pod uwagę wymienione wyżej walory rozprawy doktorskiej mgr inż. Sebastiana L. Wachowskiego a w szczególności fakt, że w wyniku tej pracy doktorskiej szczegółowo zbadany został związek o dużym potencjale zastosowania w elektrolitach do ogniw paliwowych wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.

