

Prof. dr hab. Franciszek Krok

Warszawa, 21 maja 2019

Wydział Fizyki

Wpłynęło dnia 28.05.2019

Politechnika Warszawska

nr dz. 31/WFT/MS/SN/2019

Zał. -

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Winiarza

pt. „Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu i tytanianu itru”

Praca doktorska mgr inż. Piotra Winiarza została wykonana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Maria Gazda, prof. zw. PG, a promotorem pomocniczym dr inż. Sebastian Wachowski

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy grupy materiałów, znanych jako materiały elektroceramiczne (ang. *electroceramics*). Ważną podgrupą takich materiałów są przewodniki jonowe, w tym przewodniki tlenowe i protonowe. Najlepsze materiały tego typu charakteryzują się m.in. znaczną przewodnością jonową, stabilnością chemiczną i stabilnością termiczną nawet w wysokich temperaturach. Dzięki tym zaletom znajdują one zastosowanie jako elektrolity w szeregu urządzeń elektrochemicznych, takich jak: wysoko- i średniotemperaturowe ogniwa paliwowe, elektrolizery czy też czujniki gazowe. Badania tego typu materiałów tlenkowych są z sukcesem prowadzone w laboratorium kierowanym przez prof. Marię Gazdę. Doktorant Piotr Winiarz, spośród tej grupy materiałów, wybrał do badań dwie podgrupy przewodników jonów tlenu, mogących także przewodzić protonowo: i) niobiany itru domieszkowane tytanem oraz ii) roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru.

Cel rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Winiarza został sformułowany jasno i precyzyjnie na początku rozprawy (rozdz. 1). Było nim wytworzenie oraz zbadanie właściwości strukturalnych, elektrycznych i termicznych wyżej wymienionych dwóch rodzajów materiałów. Celem szczegółowym była analiza wpływu obecności tytanu oraz proporcji pomiędzy zawartością tytanu w stosunku do pozostałych kationów w badanych tlenkach na ich właściwości. Celem dodatkowym było zbadanie występowania przewodnictwa protonowego w tych związkach.

W pracy postawiono następujące tezy badawcze:

- Niobian itru, Y_3NbO_7 , i tytanian itru, $Y_2Ti_2O_7$, oprócz przewodnictwa jonowego jonów tlenu, wykazują również przewodnictwo protonowe.

- Częściowe zastąpienie niobu tytanem w niobianie itru $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ prowadzi do zwiększenia koncentracji wakansów tlenowych i w efekcie do zwiększenia przewodności całkowitej w stosunku do wyjściowego materiału.
- Możliwe jest uzyskanie jednofazowego roztworu stałego niobianu itru i tytanianu itru, tzn. $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, w zakresie $0 \leq x \leq 1$.
- Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru są elektrolitami stałymi, wykazującymi przewodnictwo zarówno jonów tlenu jak i protonów.

Recenzowana rozprawa liczy ogółem 97 stron i składa się z 11 rozdziałów. Jest przejrzyste i logicznie zorganizowana. Treści zawarte w rozprawie są poparte licznymi, dobrze dobranymi odnośnikami literaturowymi, obejmującymi 103 pozycji.

Część teoretyczna (rozdziały 2 – 5) stanowi blisko jedną trzecią część pracy. W tej części Doktorant dokonał przeglądu literaturowego dotyczącego zagadnień, które są przedmiotem przeprowadzonych w pracy badań doświadczalnych. Autor rozprawy przedstawił zagadnienia związane z przewodnictwem jonowym w kryształach (rozd.2), ze strukturą i ważnymi właściwościami fizycznymi niobianu litu (rozd. 3) i tytanianu litu (rozd. 4).

Do tej części pracy zaliczam też opis metodyki badań wykonanych w recenzowanej pracy (rozd. 5). Zawiera on zwięzły, a jednocześnie precyzyjny i klarowny opis wszystkich użytych metod badawczych. Dla realizacji postawionych zadań mgr inż. Piotr Winiarz opanował i skutecznie wykorzystał szereg metod doświadczalnych. Badania struktury otrzymanych materiałów wykonano przy użyciu kilku metod: dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wraz z analizą Rietvelda, skaningowej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Właściwości termiczne badano metodą dylatometrii, termograwimetrii oraz poprzez pomiary ciepła właściwego. Właściwości elektryczne badano przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Oceniając część literaturowo – teoretyczną rozprawy należy podkreślić bardzo dobre przygotowanie teoretyczne Doktoranta i znajomość przedmiotu badań - mgr inż. Piotr Winiarz wykazał, że posiada dużą specjalistyczną wiedzę literaturową związaną z tematyką pracy, i że potrafi umiejętnie tę wiedzę wykorzystać.

Część druga rozprawy, w której Doktorant przedstawił opis przeprowadzonych badań eksperymentalnych, ich wyniki oraz ich dyskusję, stanowi zasadniczą część pracy.

Jak wyżej wspomniano przedmiotem recenzowanej pracy były dwie grupy materiałów:

- I). Niobian itru domieszkowany tytanem, tj. rodzina związków o wzorze sumarycznym $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

II). Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ ($0 \leq x \leq 1$).

Opis otrzymywania próbek badanych układów znajduje się w rozdziale 6 a rezultaty przeprowadzonych badań, ich analiza i dyskusja oraz podsumowanie znajdują się odpowiednio w rozdziale 7, 8 i 9.

Praca zawiera wiele gruntownie przedyskutowanych wyników cząstkowych. 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) Wytworzenie dwóch grupach jednofazowych materiałów: grupa I o wzorze chemicznym $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ w zakresie $0 \leq x \leq 0,2$ charakteryzująca się strukturą zdefektowanego fluorytu oraz grupa II - roztwory stałe o wzorze chemicznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ w zakresie $0 \leq x \leq 0,4$ i $0,9 \leq x \leq 1$, o strukturze odpowiednio pirochloru i zdefektowanego fluorytu. Należy podkreślić, że związki grupy I zostały po raz pierwszy wytworzone i zbadane w ramach recenzowanej pracy. Doktorant optymalizował warunki prowadzenia poszczególnych etapów syntezy, testując wpływ ciśnienia użytego do formowania próbek i temperatury spiekania na jakość wytworzonych próbek. Należy jednak zaznaczyć, że mimo tych zabiegów, stopień porowatości większości próbek był znaczny - od 66 do 84% gęstości teoretycznej (Tab. 6.1 i Tab. 6.2, str. 37). Tylko w jednym przypadku otrzymano prawdziwie gęstą ceramikę o gęstości względnej 95%. Duża porowatość próbek mogła mieć znaczący wpływ na ich właściwości elektryczne, wskutek transportu ładunku elektrycznego nie tylko w objętości, ale także po powierzchniach wewnętrznych (ściankach porów).
- 2) Wyznaczenie parametrów struktury krystalicznej otrzymanych materiałów w funkcji składu i temperatury. Np. obecność tytanu w związkach tych materiałów powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej, przy czym objętość tej komórki maleje liniowo ze wzrostem zawartości tytanu w przypadku związków grupy II i nieliniowo i niemonotonicznie przypadku związków grupy I. Chciałbym przy tym zauważyć, że kierunek odchylenia od liniowości (w tym przypadku pozytywny) daje możliwość wyciągnięcia dalszych wniosków dotyczących tworzenia klastrów defektów struktury (patrz np. A. West: *Solid State Chemistry*). Do zbadania tych efektów należałoby zasugerować uzupełnienie badań strukturalnych o neutronografię, która jest bardziej czuła na obecność defektów oraz na ewentualne nadstruktury.

- 3) Wyznaczenie na podstawie analizy bazującej na danych rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XANES) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) i ich dekonwolucji numerycznej stopni utlenienia tytanu, niobu i itru w badanych materiałach, co pozwoliło na określenie lokalnego otoczenia kationów w sieci krystalicznej tych materiałów – np. w przypadku tytanu jest to otoczenie oktaedryczne lub tetraedryczne.
- 4) wyznaczenie na podstawie systematycznej analizy wyników pomiarów ciepła właściwego w zakresie temperatury 2-300 K, wartości temperatur Einsteina i Debye'a dla poszczególnych związków badanych układów.
- 5) Wykazanie, że związki obydwu grup badanych materiałów, tj. $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ i $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, wykazują w zakresie średnich ciśnień parcjalnych tlenu (10^{-6} atm. – 10^{-16} atm.) przewodnictwo jonów tlenu. Wykazują również przewodnictwo protonowe w atmosferze nasyconej parą wodną a udział przewodnictwa tego typu w przewodnictwie całkowitym jest widoczny w zakresie temperatur poniżej około 500° C. Wykazano także, że w warunkach redukujących badane materiały wykazują przewodnictwo elektronowe.
- 6) Stwierdzenie istnienia korelacji pomiędzy przewodnością elektryczną a parametrem komórki elementarnej w związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ - wartości obydwu tych wielkości w tych związkach wykazują podobną zależność, tj. nieliniową, od zawartości tytanu. Postawiono hipotezę, że może być to związane z tworzeniem klastrów defektów w strukturze badanych materiałów. Dodatkowo, ze względu na niemonotoniczność tej zależności postulowano występowanie klastrów o różnych rozmiarach, które mogą się tworzyć w różnych zakresach zawartości tytanu w materiale.

Jak wynika z powyższego, z konieczności skrótownego i niepełnego przeglądu osiągnięć naukowych zawartych w recenzowanej rozprawie uzyskane przez Doktoranta wyniki w istotny sposób wzbogacają naszą wiedzę o materiałach ważnych ze względu na możliwość ich zastosowania jako elektrolitów stałych w ogniwach elektrochemicznych.

Za jedno z ważnych osiągnięć rozprawy uważam wysoki poziom merytorycznej dyskusji wyników i formułowania wniosków końcowych w rozdziale 8.

Również stronę redakcyjną rozprawy oceniam wysoko - tekst jest bardzo logicznie zorganizowany i napisany poprawną polszczyzną.

Oprócz wymienionych wyżej (oraz wielu niewymienionych) niewątpliwych osiągnięć rozprawa ma pewne mankamenty, luki bądź niedopowiedzenia, na które, jako recenzent, mam obowiązek zwrócić uwagę:

- 1) Str. 39; brak w podpisie pod Rys. 7.3 oraz w tekście informacji w jakiej temperaturze zostały zarejestrowane dyfraktogramy.
- 2) Str. 48; tekst nad Rys. 7.12: sformułowanie „...W przypadku związków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_7$ przebieg zależności współczynnika absorpcji od energii nie zmienia się ze wzrostem zawartości tytanu. W związku z tym ustalono, że Nb jest na 5+ stopniu utlenienia..” jest dla mnie niejasne. Prosiłbym o ustosunkowanie się do niego w trakcie obrony.
- 3) Str. 50; tekst nad tytułem podrozdz. 7.1.6.2: niejasne stwierdzenie „...jednak analiza XAS pokazała, że Ti^{3+} może występować zarówno na powierzchni jak i w objętości materiału”, w związku z tym proszę o jego uzasadnienie podczas obrony.
- 4) Str. 50; tekst pod tytułem podrozdz. 7.1.6.2: sformułowanie „Wykonano dopasowanie krzywych za krawędziami absorpcji YK oraz NbK, związanych z oscylacjami atomów” nie ma potwierdzenia w treści tego fragmentu pracy. Przedstawiono tu jedynie same funkcje EXAFS $\chi(k)$ (Rys. 7.15), a nie ich transformaty, który dawałyby informacje o rozkładzie radialnym. Nie zamieszczono też, a może warto, samych krzywych absorpcyjnych.
- 5) Str. 58; Rys. 7.22 i jego opis w tekście: na Rys. 7.22 przedstawiono bardzo charakterystyczne widma impedancyjne, elektryczne obwody zastępcze i bardzo dobre dopasowanie widm modelowych do widm eksperymentalnych. Jednak w dalszym ciągu tej części rozprawy wykorzystywana jest tylko przewodność całkowita. Czy Doktorant ma jakieś, choćby testowe, temperaturowe zależności wartości parametrów obwodu zastępczego?
- 6) Podrozdział 7.3.2 i Rozdział 8: przy omawianiu przewodnictwa protonowego, w kontekście badań przewodności w atmosferach suchego i mokrego powietrza oraz suchego i mokrego wodoru, Doktorant nie odnosi się do faktu znacznej porowatości badanych próbek. Obecność rozbudowanych powierzchni wewnętrznych w połączeniu z dużą koncentracją pary wodnej lub wodoru może łatwo prowadzić do przewodnictwa powierzchniowego. Może należałoby uwzględnić wkład tego typu przewodnictwa przy analizie wpływu atmosfery na właściwości elektryczne.

Wymienione wyżej niedociągnięcia w żadnym razie nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej opinii o rozprawie doktorskiej mgr inż. Piotra Winiarza. Podsumowując więc stwierdzam, że zadania poznawcze, jakie zostały postawione Doktorantowi, zostały w pełni zrealizowane. Praca jest wartościowa pod względem poznawczym i zawiera wiele cennych

nowych informacji. Mgr inż. Piotr Winiarz wykazał się rzetelnością i sumiennością, zarówno jeśli chodzi o część eksperymentalną jak i opracowanie otrzymanych wyników. Także część związana z dyskusją wyników i sformułowaniem i uzasadnieniem wynikających z niej wniosków spełnia standardy rzetelnej pracy naukowej.

Doktorant jest współautorem czterech artykułów naukowych opublikowanych (+ jeden artykuł przyjęty do opublikowania) w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Doktorant prezentował również wyniki swoich badań w wystąpieniach na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

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. Piotra Winiarza spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Jednocześnie ze względu na wysoki poziom merytoryczny pracy wnoszę o jej wyróżnienie.

