

Sosnowiec, 30 marca 2015

Prof. dr hab. inż. Dionizy Czekaj  
Uniwersytet Śląski  
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach  
41-200 Sosnowiec, ul. Śnieżna 2

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	15.04.2015r.
L. dz.	12/WFT;MS/SN/2015
Zal.	-

Recenzja  
pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Łapińskiego:  
„Struktura i transport elektryczny układu Li-Ti-O”

### Ogólna charakterystyka pracy

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marcina Łapińskiego, pod wyżej wymienionym tytułem, składa się ze spisu treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, rozdziału, w którym sformułowano tezę i cele pracy, wykazu stosowanych w pracy oznaczeń. Pierwsze dwa rozdziały, tzn. rozdział 1 i 2 stanowią część **literaturową** rozprawy doktorskiej, w której dokonano przeglądu literatury w zakresie tematu prowadzonej pracy skupiając się na analizie wybranych właściwości materiału badań (tytanianu litu -  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ), jego zastosowaniu oraz przeglądzie metod wytwarzania tytanianu litu w postaci masowej (proszek, ceramika) i w postaci cienkich warstw (rozdziały 1.1-1.3); opisano także zastosowane metody pomiarowe wykorzystane do badania właściwości wytworzonych materiałów na podstawie układu Li-Ti-O (rozdziały 2.1-2.4). W części **doświadczalnej** przedstawiono proces wytwarzania materiałów masowych i cienkowarstwowych na podstawie tytanianu litu (rozdziały 3.1-3.3), zaprezentowano uzyskane wyniki i poddano je szczegółowej analizie (rozdziały 4.1-4.6). Rozprawa doktorska zawiera także część podsumowującą (rozdziały 5.1 i 5.2), spis cytowanej literatury oraz spis tabel i rysunków zamieszczonych w pracy.

Rozprawa doktorska została napisana na 119 stronach, zawiera 73 rysunki, 12 tabel oraz zawiera 183 pozycje literaturowe. Cytowane źródła dotyczą tematyki związanej z problemami poruszonymi w recenzowanej rozprawie. Na uwagę zasługuje fakt, że w 11 cytowanych pracach (pozycje [14, 16, 32, 42, 103, 128, 139, 140, 164, 169, 176] ) współautorem jest **Autor** recenzowanej rozprawy.

Układ pracy jest właściwy i odpowiada przyjętym standardom prac doktorskich.

### Tematyka pracy

Współczesna technika opiera się w wysokim stopniu na wykorzystaniu specjalnych materiałów, do których należą między innymi materiały tlenkowe. Poddane obróbce w wysokiej temperaturze (wypalaniu) ulegają spieczeniu i tworzą polikrystaliczny materiał ceramiczny. Ceramika używana w elektronice, elektrotechnice i telekomunikacji różni się wyraźnie składem chemicznym, składem fazowym i metodami wytwarzania od znanej powszechnie ceramiki tradycyjnej. Wysokie i zróżnicowane wymagania stawiane ceramice elektronicznej, w tym wymagania, co do niezawodności jej działania w różnych warunkach eksploatacyjnych, zmuszają do oparcia wytwarzania tych materiałów na solidnych podstawach fizyki ciała stałego, chemii i

inżynierii materiałowej.

Układ Li-Ti-O o strukturze typu spinelu i opisywany wzorem  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  tworzy roztwór stały w zakresie koncentracji litu  $0 \leq x \leq 1/3$ . Szerokie zainteresowanie naukowe wzbudził zwłaszcza w wyniku odkrycia właściwości nadprzewodzących  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (pierwszy nadprzewodzący materiał tlenkowy o strukturze typu spinelu, temperatura przemiany  $T_C=13\text{K}$ ). Roztwory stałe  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  o składach bliskich  $x=0$  odznaczają się właściwościami półprzewodnikowymi, natomiast roztwory stałe o składach bliskich  $x=1/3$  mają właściwości izolacyjne. W wyniku badań właściwości elektrycznych układu  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  stwierdzono, że jest on idealnym materiałem elektrodowym przeznaczonym do zastosowania w budowie długowiecznych baterii litowo-jonowych.

Szerokie potencjalne możliwości zastosowania tytanianu litu oraz możliwości kształtowania jego właściwości poprzez odpowiedni dobór warunków technologicznych uzasadniają celowość prowadzenia badań naukowych. Konieczność poszukiwania efektywnych dróg uzyskania dobrego jakościowo materiału przeznaczonego do magazynowania energii jest kolejnym argumentem potwierdzającym aktualność tematyki podjętej w recenzowanej pracy doktorskiej.

W teoretycznej części rozprawy (rozdziały 1-2) Autor przedstawia ogólną charakterystykę materiału badań, omawiając budowę krystaliczną  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  z uwzględnieniem strukturalnej przemiany fazowej ze struktury typu spinelu ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) w strukturę typu ramsdelitu ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ), charakteryzuje właściwości elektryczne i optyczne, omawia wpływ domieszek na temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący. W dalszej części Autor prezentuje potencjalne możliwości aplikacyjne tytanianu litu jako materiału nadprzewodzącego i materiału anodowego wykorzystywanego w bateriach litowo-jonowych. Na podstawie danych literaturowych Autor przedstawił przegląd metod wytwarzania tytanianu litu, oraz opis metod wykorzystywanych w badaniach morfologii, składu chemicznego, właściwości elektrycznych, składu fazowego i struktury krystalicznej.

**Oceniając część literaturową** pracy chciałbym podkreślić poprawność merytoryczną opracowania, którego treść dostosowana została do zamierzeń eksperymentalnych Autora. Analiza zebranych danych literaturowych oraz doświadczeń własnych pozwoliła Autorowi na jasne sformułowanie głównego celu pracy, którym było zastosowanie metody zol-żel do syntezy tytanianu litu ( $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ) oraz zbadanie właściwości wytworzonych materiałów na osnowie tytanianu litu w zakresie struktury krystalicznej, właściwości optycznych i elektrycznych ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów transportu elektrycznego.

Analizując możliwości osiągnięcia postawionego celu Autor sformułował następujące tezy badawcze: *1. Możliwe jest wykonanie tytanianu litu metodą zol-żel. 2. Zastosowanie metody zol-żel umożliwi precyzyjne zmiany stechiometrii tytanianu litu oraz jego domieszkowanie. 3. Zmiany stechiometrii związku oraz jego domieszkowanie wpływają na strukturę, parametry optyczne i elektryczne związku.*

W celu udowodnienia postawionych tez Autor przeprowadził szereg badań skierowanych na:

- przeprowadzenie syntezy tytanianu litu  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  oraz tytanianu litu domieszkowanego jonami Cu ( $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ) przy pomocy metody zol-żel;
- dobór parametrów procesu technologicznego (stosunek prekursorów, temperatura i czas obróbki termicznej) w celu uzyskania jednofazowych próbek  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  o strukturze typu spinelu;
- wytworzenie cienkich warstw  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  oraz  $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  na podłożach kwarcowych;
- wytworzenie materiałów masowych na osnowie tytanianu litu;
- przeprowadzenie analizy morfologii powierzchni, struktury krystalicznej i składu fazowego wytworzonych proszków i cienkich warstw;

- zbadanie właściwości elektrycznych, optycznych i hydrofobowych tytanianu litu.

W części **doświadczalnej** (rozdziały 3.1-3.3) Autor przedstawił proces wytwarzania czystych oraz domieszkowanych jonami Cu cienkich warstw tytanianu litu z zastosowaniem metody zol-żel oraz metodykę wytwarzania materiału masowego.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów Autor omawia w podziale na rozdziały obejmujące:

- analizę struktury krystalicznej i analizę walencyjności jonów tytanu i litu w wytworzonych warstwach i proszkach (rozdział 4.1);
- analizę morfologii powierzchni warstw i proszków (rozdział 4.2)
- analizę właściwości elektrycznych  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (rozdział 4.3);
- właściwości optyczne i właściwości hydrofobowe wytworzonych warstw (rozdział 4.4 i 4.5 odpowiednio);
- wpływ domieszkowania jonami miedzi na strukturę krystaliczną, morfologie powierzchni, właściwości elektryczne i optyczne (rozdział 4.6).

Przeprowadzone prace pozwoliły stwierdzić, że cienkie warstwy poddawane wygrzewaniu w temperaturze poniżej  $T=550^\circ\text{C}$ , niezależnie od składu, pozostawały amorficzne bądź wykazywały niewielką zawartość fazy krystalicznej tytanianu litu. Zwiększenie ilości litu w zolu skutkowało zwiększeniem zawartości fazy krystalicznej tytanianu litu. Stwierdzono, że warstwy uzyskane z zolu o stosunku Li/Ti równym 2:1 wygrzewane w temperaturze  $T=550^\circ\text{C}$  przez 20 h wykazują skład jednofazowy opisywany wzorem  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ . Również najczystsze fazowo proszki tytanianu litu uzyskano w identycznych warunkach obróbki termicznej.

Autor zaobserwował, że średnia walencyjność tytanu w wytworzonych materiałach maleje ze wzrostem stosunku Li/Ti w zolu wyjściowym i wynosi +3,95 dla składu zolu wykorzystanego do uzyskania jednofazowych próbek. Przeprowadzona analiza morfologii powierzchni wykazała dużą porowatość warstw oraz obecność ziaren o nieregularnych kształtach w wytworzonych proszkach.

Badania odpowiedzi dielektrycznej w szeroki zakresie temperatury ( $\Delta T=-120\div+150^\circ\text{C}$ ) i częstotliwości ( $\Delta \nu=10\text{mHz}-10\text{MHz}$ ) pozwoliły na ocenę energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego dla warstw na osnowie tytanianu litu. Stwierdzono, że wzrost zawartości Li w zolu wyjściowym powoduje obniżenie energii aktywacji w zakresie  $E_A=0,73-0,66\text{ eV}$ .

Podsumowując wyniki swojej pracy badawczej Autor stwierdza, że w celu wytworzenia tytanianu litu spełniającego wymagania praktycznego zastosowania można stosować metodę zol-żel. Wskazuje jednocześnie najlepszy stosunek Li/Ti w zolu wyjściowym (Li/Ti=2:1) oraz zakres temperaturowy obróbki warstw i proszków ( $T=550^\circ\text{C}$ ;  $t=20\text{ h}$ ).

Oceniając część eksperymentalną rozprawy chciałbym zauważyć, że Autor przeprowadził szereg eksperymentów technologicznych. Wszystkie badania wykonał prawidłowo, zgodnie z obowiązującymi standardami oraz dobrze je udokumentował. Wyniki badań przedstawił w postaci wykresów, tabel i fotografii.

Za najbardziej istotne osiągnięcia przedstawionej rozprawy uważam:

- zastosowanie metody zol-żel do wytwarzania jednofazowego tytanianu litu  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ; dobór parametrów procesu technologicznego;
- wyhodowanie cienkich warstw  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  na podłożach kwarcowych oraz proszków  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  odznaczających się strukturą typu spinelu;
- przeprowadzenie modyfikacji składu tytanianu litu jonami miedzi  $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  przy pomocy metody zol-żel oraz wytworzenie cienkich warstw i proszków;
- określenie uśrednionej walencyjności jonów tytanu w strukturze za pomocą badań XPS;
- zastosowanie spektroskopii impedancyjnej do analizy odpowiedzi dielektrycznej tytanianu litu w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów zostały właściwie opisane i udokumentowane w rozprawie. Ich analiza oraz interpretacja została starannie przeprowadzona w zgodzie z aktualnym stanem wiedzy. Rozprawa charakteryzuje się dobrym poziomem merytorycznym a przedstawione wnioski wynikają z uzyskanych przez Autora wyników badań własnych. Podkreślić należy także konsekwencję i systematyczność w badaniach Autora. Ogrom włożonej pracy pozwolił na wyciągnięcie szeregu istotnych wniosków zarówno o charakterze poznawczym jak i aplikacyjnym.

W ocenie recenzenta przedstawiona rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu fizyki i technologii cienkich warstw i proszków tytanianu litu  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  oraz tytanianu litu domieszkowanego jonami miedzi  $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  wytworzonych metodą zol-żel. Jednocześnie stwierdzam, że **rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim** w zakresie dyscypliny fizyka ciała stałego.

### Uwagi szczegółowe

Lektura pracy nasuwa mi kilka szczegółowych uwag polemicznych i krytycznych. Oto niektóre z nich, które podzieliłem na kategorie: (i) uwagi techniczne dotyczące języka, prezentacji wykresów i literatury, oraz (ii) uwagi merytoryczne dotyczące prezentowanych wyników badań.

#### A. Uwagi techniczne

1. Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym charakteryzującym się bogatym słownictwem i jasnością użytych określeń. Zawiera nieliczne błędy maszynowe (np. str. 18: „...ponad około...”; „...Rys Rys...”, str. 22: [A25], [A26], str.78: „Mogą one zmieniać one...”); powtórzony akapit (strona 51/52); błędy w podpisach rysunków 4.41-4.44, w których  $x$  oznacza molową zawartość miedzi (zgodnie z rozdziałem 4.6.1) a nie stosunek atomów Li do Ti w zolu (ten wynosił 2:1); „naświetlanie mikrofalami” (str.23) – to spiekanie mikrofalowe, natomiast „spiekanie pod dodatkowym obciążeniem” (str.24) to spiekanie pod ciśnieniem lub prasowanie na gorąco. Autor pozostawił także sporo wolnego miejsca u dołu strony (np. str. 57, 63, 66, 67, 69, 71, 76, 78, 83, 87, 92).
2. Czy profilometr mechaniczny KLA-Tencor Instruments Ralpa-Step 500 pozwala na pomiar grubości w zakresie od  $0,001\mu\text{m}$  do  $300\mu\text{m}$  (strona 33 recenzowanej pracy)?
3. Sposób prezentacji wykresów – bez szkła powiększającego trudno odczytać dane na wykresach (zwłaszcza prezentujących widma XPS, gdzie rozróżnienie dubletów związanych z czwartym i trzecim stopniem utlenienia atomów Ti jest bardzo trudne – Rys.4.16); W celu poprawienia czytelności dyfraktogramów rentgenowskich należy przedstawiać intensywność (ilość zliczeń) w skali kwadratowej. Wówczas poprawiona jest widoczność maksimów (linii) dyfrakcyjnych o mniejszej intensywności. Linie o dużej intensywności pozostają równie dobrze widoczne.
4. Istotność cytowanej literatury jest w wielu przypadkach trudna do stwierdzenia. Spis literatury nie zawiera pełnych zsyłek bibliograficznych (brak tytułów prac); prace magisterskie (pozycje [102, 103, 104, 152]), rozprawy doktorskie (pozycja [130]) nie są publikowane i w związku z tym trudno dostępne;
5. Źródła pozyskane z internetu – pozycje [28, 29, 88, 97-99, 112-117, 131, 133, 157, 163] (16 pozycji) nie zawierają daty pozyskania źródła.
6. Dokonując przeglądu literatury Autor raczej nie docenił pracy cytowanej w pozycji [57]. Stwierdza ona, że strukturalna przemiana fazowa  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  spinel $\rightarrow$ ramsdelit zachodzi w zakresie temperatury  $\Delta T=875-925^\circ\text{C}$ , w którym to obie wspomniane struktury współistnieją w równowadze. Natomiast  $300^\circ\text{C}$  poniżej przemiany – pojawiają się anomalie w strukturze spinelu. Sadzę, że wykorzystanie tych informacji mogło być przydatne przy analizie strukturalnej i fazowej próbek wytworzonych przez Autora.

7. Na str.14 pracy Autor twierdzi, że nie znaleziono monokryształu  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  we wszechświecie. Tymczasem w pracy: J. Akimoto, Y. Gotoh, M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Oosawa, H. Takei, Synthesis and Crystal Structure of Ramsdellite-Type  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 150-155 stwierdza się, że:

Black single crystals of  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  were synthesized by the reaction of lithium metal and titanium dioxide at 1473 K. It crystallizes in the orthorhombic ramsdellite-type structure, space group  $Pbnm$  with  $a = 5.0356(6)$ ,  $b = 9.6377(8)$ ,  $c = 2.9484(7)$  Å,  $V = 143.09(4)$  Å<sup>3</sup>, and  $Z = 4$ . The structure was determined from a single-crystal X-ray study and refined to the conventional values  $R = 0.038$  and  $wR = 0.046$  for 744 independent reflections. The distorted octahedral sites are occupied only by Ti atoms, and a Li atom is located at one tetrahedral tunnel site with the occupancy factor of 0.45(2).

8. Autor stosuje terminy „próbka objętościowa” oraz „wygrzewanie” dla określenia procesu termicznej obróbki sprasowanych w pastylki proszków  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Czy proszek poddawany był zagęszczaniu przez prasowanie przed obróbką termiczną (wygrzewaniem)? Na str. 45 Autor umieszcza informację o prasowaniu wytworzonego proszku w pastylki o średnicy 8mm (niestety błędnie wskazując, że robiono to pod ciśnieniem 5kN – ciśnienie mierzymy w paskalach, a 5kN to prawdopodobnie siła nacisku). W dalszej części pracy Autor podaje temperatury obróbki termicznej, ale nie jest jasne czy dotyczą one sprasowanego czy luźnego proszku  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Poddany obróbce termicznej (wypalaniu) zagęszczony przez prasowanie proszek ulega *spiekaniu* tworząc *ceramikę*. Tak też powinno brzmieć zdanie ze str. 42: „...a następnie w wyniku procesu spiekania otrzymuje się materiał ceramiczny...”.
9. Pewien niedosyt powoduje również sposób prezentacji wyników spektroskopii impedancyjnej. Przedstawione wykresy Nyquista, zwłaszcza dla temperatury pomiaru niższej niż  $T=90^\circ\text{C}$ , „ukrywają” wysokoczęstotliwościową część charakterystyki w pobliżu środka układu współrzędnych i widoczne są dane dla kilku początkowych punktów pomiarowych odpowiadających niskiej częstotliwości (np. na Rys. 4.26, rozróżnialnych jest 5-6 punktów pomiarowych).
10. Punkt 3 tezy jest zbyt ogólny. Sądzę, że w punkcie 3 tezy pracy powinna się znaleźć konkretna informacja, w jaki sposób zmiany stechiometrii i/lub domieszkowanie wytworzonego tytanianu litu wpływają na właściwości elektryczne i/lub optyczne i/lub strukturę krystaliczną wynikowego materiału.
11. W kilku miejscach pracy (np. str. 8, 43) Autor podkreśla, że metoda zol-żel jest metodą niskokosztową. Aby potwierdzić te tezę (lub jej zaprzeczyć) proszę aby Autor przedstawił porównanie kosztów materiałów niezbędnych do wykonania np. 100 gram tytanianu litu metodą reakcji w fazie stałej z wykorzystaniem: (i) tlenków  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ; (ii) węglanu litu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i tlenku tytanu(IV) oraz tlenku tytanu(III) i porównał z kosztami związków metaloorganicznych niezbędnych do przeprowadzenia procesu metodą zol-żel i wykorzystanych w niniejszej pracy (octan litu, butoksytytan, etanol).

## B. Uwagi merytoryczne

1. W recenzowanej rozprawie doktorskiej całkowicie pominięto metodę analizy termicznej w badaniach nad opracowaniem technologii tytanianu litu  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  metodą zol-żel. Nie zamieszczono także termogramów literaturowych. Dlaczego? Czy są one niedostępne w literaturze?
2. Obróbka termiczna proszków  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  uzyskanych metodą zol-żel przeprowadzona została przez Autora w zakresie temperatury  $\Delta T=550-600^\circ\text{C}$ . Tymczasem Autor pisze na str.23, że: „typowe wartości temperatur wygrzewania zawierają się w przedziale od około  $750^\circ\text{C}$  do około  $800^\circ\text{C}$ ”, wskazując jednocześnie źródła literaturowe, w których badania przeprowadzono w szerszym (jakim?) zakresie temperaturowym. Jakże były

- przesłanki skłaniające Autora do wybrania zakresu temperaturowego o 200<sup>0</sup>C niższego niż w literaturze?
3. Czy zastosowana temperatura obróbki termicznej proszków LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> była wystarczająca do „wypalenia” części organicznej pochodzącej od zastosowanych prekursorów metaloorganicznych? Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej przeprowadzonej dla próbek proszkowych poddanych obróbce w temperaturze  $T=550^{\circ}\text{C}$  i  $T=600^{\circ}\text{C}$  przez 10 godzin i przedstawionej na Rys.4.6 i Rys.4.7 odpowiednio, wskazują na obecność węgla litu.
  4. Dyfraktogramy rentgenowskie przedstawione w pracy charakteryzują się niską intensywnością linii dyfrakcyjnych. Na stronie 25 pracy zamieszczono informacje o zakresie kątowym pomiaru, natomiast brak jest informacji o geometrii, rodzaju promieniowania, kroku przesuwu licznika oraz czasie zliczania impulsów. Czy zastosowana metodyka eksperymentu XRD mogła mieć wpływ na jakość uzyskanych danych pomiarowych a w konsekwencji na możliwość przeprowadzenia pełnej rentgenowskiej analizy strukturalnej i fazowej?
  5. W pracy nie jest jasno powiedziane jak przygotowano próbki masowe do badań elektrycznych. Zakładam, że próbkę najpierw sprasowano, potem poddano obróbce termicznej a następnie naniesiono elektrody i przeprowadzono analizę właściwości elektrycznych w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości. Jeżeli obróbce termiczne poddawano luźny proszek a następnie formowano pastylki - jak nałożono elektrody do przeprowadzenia badań właściwości elektrycznych? Omawiając metodykę pomiarową Autor pisze na str. 31: „*Pomiar, zarówno pastylek jak i cienkich warstw tytanianu litu odbywał się metodą czteroelektrodową...*” oraz zamieszcza odnośnik do pracy [102]. Niestety jest to praca magisterska i jest niedostępna dla recenzenta.
  6. Jak wyglądają zależności spektroskopowe urojonych składowych impedancji  $Z''(\omega)$  i modułu elektrycznego  $M''(\omega)$ ? Czy na ich podstawie można sądzić o procesach relaksacyjnych (jakich?) zachodzących w materiale? Jak wyglądają zależności spektroskopowe modułu zespolonej impedancji  $|Z|$  oraz odpowiadającej jej fazy? Czy i w jakim zakresie można wykorzystać do analizy uzyskanych danych impedancyjnych metodę elektrycznych obwodów równoważnych?
  7. Jakie warunki powinien spełniać idealny materiał anodowy przeznaczony do wykorzystania w akumulatorach litowo-jonowych? W jakim stopniu opracowany materiał spełnia wymagania materiału anodowego?

### Ocena pracy

Przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską pt. „*Struktura i transport elektryczny układu Li-Ti-O*” oceniam bardzo pozytywnie. Autor wykazał się gruntowną wiedzą teoretyczną i praktyczną w zakresie planowania eksperymentu naukowego, technologii cienkich warstw z zastosowaniem mokrych metod chemicznych oraz charakterystyki właściwości warstw i spieków. Dyskusja wyników, jaką Autor przeprowadził świadczy o umiejętności rozwiązywania trudnych problemów naukowych. Stwierdzam, że założone cele pracy zostały zrealizowane, stwierdzenia i wnioski zostały sformułowane prawidłowo i w pełni wynikają z uzyskanych wyników badań własnych.

### Uwagi końcowe

Mało znaczące błędy i uchybienia przedstawione w recenzji mają raczej charakter formalny i w niczym nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Łapińskiego pt. „*Struktura i transport elektryczny układu Li-*

Ti-O” spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę do **Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej** wniosek o dopuszczenie mgr inż. Marcina Łapińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę **aktualność** tematyki, jej **znaczenie** dla praktycznego zastosowania, **zakres** przeprowadzonych prac technologicznych, badawczych i analitycznych, **uzyskane wyniki**, które już zostały poddane naukowej weryfikacji poprzez publikacje w czasopismach o wysokiej randze naukowej, takich jak: *Acta Physica Polonica (5 prac)*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Optica Applicata*, *Journal of Nanomaterials* (w druku) (175 punktów wg listy MNiSzW), **potencjał publikacyjny** wyników jeszcze nie opublikowanych oraz wysoką aktywność **upowszechniania** wyników pracy doktorskiej (16 recenzowanych publikacji w wydawnictwach naukowych i materiałach konferencyjnych, 18 wystąpień konferencyjnych na sesjach plakatowych i w postaci komunikatów ustnych) **wnoszę do Komisji Doktorskiej o przyznanie wyróżnienia za pracę doktorską.**

