

Prof. dr hab. Jerzy Garbarczyk  
Wydział Fizyki  
Politechnika Warszawska

Warszawa, 8 marca 2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inż. Łukasza Lindnera  
pt. „Wpływ ciśnienia na mechanizm transportu elektrycznego w selenianach  
amonowych o różnych stechiometriach”**

Rozprawa doktorska Pana magistra Łukasza Lindnera dotyczy stałych przewodników protonowych, które od wielu lat są przedmiotem dużego zainteresowania, w dużej mierze ze względu na swoją odmienność w stosunku do typowych przewodników jonowych i superjonowych. W ostatnim okresie zainteresowanie to wzrosło jeszcze bardziej, ze względu na możliwość zastosowania niektórych przewodników protonowych jako elektrolitów w ogniwach paliwowych typu PEM FC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Przewodniki protonowe dzielą się na nisko-, średnio- i wysokotemperaturowe. Do zastosowań w ogniwach paliwowych najbardziej obiecujące są wysokotemperaturowe przewodniki o strukturze perowskitu.

Wybitne osiągnięcia w zakresie badań nieorganicznych i organicznych przewodników protonowych mają grupy naukowe z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Wśród wielu badanych związków bardzo intrygujące z poznawczego punktu widzenia są seleniany i siarczany amonowe, które w zależności od temperatury wykazują bogactwo fazowe, na które składają się różne fazy ferroiczne oraz superjonowe (a ściślej superprotonowe). Są to kwasy stałe o warstwowej strukturze i dużej anizotropii przewodnictwa protonowego. Przewodność mierzona wzdłuż warstw jest bardzo znaczna ( $10^{-1}$  S/cm), a transport protonów zachodzi zgodnie z mechanizmem Grotthussa. Natomiast wartość przewodności w kierunku prostopadłym do warstw jest kilka rzędów wielkości niższa, a sam mechanizm jest przedmiotem dyskusji naukowych. Niniejsza praca wnosi znaczący wkład do tej dyskusji.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska liczy 135 stron i składa się z 5. rozdziałów. Wykaz literatury obejmuje 124 pozycje. Główne wyniki naukowe rozprawy mgr. Łukasza Lindnera zostały przedstawione w pięciu artykułach opublikowanych w cenionych czasopismach naukowych.

W sformułowanym w rozdziale pierwszym celem pracy było poznanie zjawisk transportu ładunku elektrycznego w przewodnikach protonowych o wzorach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  oraz  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ . Podstawową metodą badawczą była spektroskopia impedancyjna wykorzystująca technikę wysokich ciśnień. Pomysł, aby badać przewodnictwo protonowe pod wysokim ciśnieniem zasługuje

ul. Koszykowa 75  
00-662 Warszawa  
tel. +48 (22) 234 72 67  
fax: +48 (22) 628 21 71  
dziekan@if.pw.edu.pl  
fizyka.pw.edu.pl

na dużą pochwałę ze względu na nową wiedzę, która może być rezultatem takich badań.

Rozdział drugi rozprawy jest wprowadzeniem w tematykę przewodnictwa jonowego, superjonowego i przede wszystkim protonowego (które może mieć charakter super-protonowy). Bardzo mi się podoba systematyczny opis właściwości wiązania wodorowego oraz sieci wiązań wodorowych, która jest odpowiedzialna za przewodnictwo protonowe w danym materiale. Autor zwraca uwagę na rolę geometrii wiązania wodorowego oraz podkreśla różnicę między tzw. *intra-* oraz *inter-hydrogen bond*. Cała analiza tego rozdziału, poszerzona o opis różnych mechanizmów przewodnictwa, świadczy o dużej wiedzy Doktoranta z zakresu fizycznych podstaw transportu protonowego w fazie skondensowanej

W rozdziale trzecim Autor zwięźle opisuje zastosowane metody eksperymentalne, tzn. spektroskopię impedancyjną oraz spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego w wersji fali ciągłej. Pomiary impedancji wykonywane były pod ciśnieniem atmosferycznym oraz pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym dochodzącym do 700 MPa. Do tego celu wykorzystano trzystopniowy kompresor helowy wykonany w IWC PAN (Unipress). Należy podkreślić, że pomiary impedancji pod wysokim ciśnieniem są rzadkością, ponieważ wymagają niestandardowego sprzętu pomiarowego.

Wyniki pracy doktorskiej mgr. Łukasza Lindnera zebrane są w rozdziale czwartym, który jest najdłuższym rozdziałem rozprawy. Jest on podzielony na dwa podrozdziały. Pierwszy dotyczy kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  zaś drugi – kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ . W celu uproszczenia, w dalszej części recenzji będę odpowiednio używał terminów: związek I i związek II. Struktura krystaliczna i dotychczas znane właściwości fizycznych obu związków zostały przez Autora rozprawy szczegółowo opisane. Krystaliczne próbki obu przewodników protonowych zostały wyhodowane przez dr. Antoniego Pawłowskiego metodą wolnego odparowania nasyconych roztworów kwasu selenowego oraz wody amoniakalnej. Każdy z przewodników był poddany badaniom spektroskopii impedancyjnej pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie pod zwiększonym ciśnieniem dochodzącym odpowiednio do 400 MPa i 600 MPa. Pomiary przewodności elektrycznej wzdłuż krystalograficznego kierunku *c* były wykonywane na dwa sposoby: w trybie izobarycznym, przy zmienianej temperaturze oraz w trybie izotermicznym, przy zmienianym ciśnieniu.

Co się tyczy pierwszego związku, Autor wykazał eksperymentalnie, że zewnętrzne ciśnienie zwiększa przewodnictwo protonowe. Wpływ ciśnienia jest jednak trochę inny dla każdej z czterech faz tego stałego kwasu, które istnieją w poszczególnych zakresach temperatury od 260 do 320 K. Indukowany ciśnieniem wzrost przewodności superprotonowych faz I i II oraz ferroelastycznej fazy IV jest umiarkowany, natomiast w przypadku ferroelastycznej fazy III jest dosyć gwałtowny. Bardzo wartościową obserwacją jest wykrycie faktu, że wysokie ciśnienie stabilizuje przewodnictwo superprotonowe do zakresu niższych temperatur, kosztem zaniku ferroelastycznej fazy III.

Znając wpływ ciśnienia na temperaturowe przebiegi przewodności protonowej Autor był w stanie zaproponować diagram fazowy dla tego selenianu amonowego. Jest to spore osiągnięcie naukowe. Mimo iż zakres wartości ciśnienia mógłby być trochę większy, wynik jest pionierski. Na diagramie fazowym *p-T* podano obszary występowania obu faz superprotonowych (I i II) a także faz ferroelastycznych (III



i IV). Na podstawie diagramu wyznaczono ważne parametry fizyczne: objętości aktywacyjne, energie aktywacji dla poszczególnych faz oraz punkt trójkrytyczny, w którym współlistnieją fazy: ferroelastyczna III i IV oraz superprotonowa faza II. Punktowi temu odpowiada temperatura  $T = 287,3$  K oraz ciśnienie  $p = 116,3$  MPa. Wykazano, że fazy superprotonowe ulegają poszerzeniu pod wpływem ciśnienia. Zinterpretowano to jako skutek wydłużenia wiązania wodorowego i zmniejszenia rozmiarów komórki elementarnej. W interesującej dyskusji tego wyniku Autor nawiązuje do literaturowych danych odnoszących się do kryształu, w którym wodór został podstawiony deuterem.

W tej części pracy zaproponowano także mikroskopowy mechanizm transportu protonowego dla związku I, wyznaczono jednowymiarowe ścieżki przewodnictwa oraz określono rolę jonów amonowych  $\text{NH}_4$  w procesie transportu ładunku w kierunku prostopadłym do płaszczyzn wysokiego przewodnictwa. Przewodnictwo elektryczne wzdłuż proponowanych ścieżek transportu jest zgodne z prawem potęgowym Jonschera. Współpracując z dr Tomaszem Masłowskim z Politechniki Rzeszowskiej, Autor rozprawy zaimplementował zaproponowany przez siebie model przewodnictwa w symulacjach komputerowych wykorzystujących metodę kinetycznego Monte Carlo. Symulacje te zakładają mieszanie się faz na granicach diagramu fazowego, co jest kluczowym czynnikiem pozwalającym uzyskanie zgodności z doświadczeniem.

W tym miejscu miałbym kilka uwag. Pierwsza jest natury terminologicznej. Na stronie 96 Autor używa terminu *przewodnictwo* do wielkości fizycznej, jaką jest *przewodność elektryczna*  $\sigma$ . Przewodnictwo elektryczne nie jest nazwą wymienionej wielkości fizycznej tylko zjawiska fizycznego (lub parametru zwanego czasem zawadą). Druga uwaga dotyczy wzoru 4.18 na tej samej stronie. Autor chyba trochę niefortunnie pisze, że wzór ten odnosi się do dwóch niezależnych przewodników (procesów) i podaje formułę odnoszącą się do szeregowego połączenia oporników (procesy sekwencyjne). Tymczasem wydaje się, że w przypadku procesów niezależnych należałoby wybrać połączenie równoległe. Ponieważ na stronie 98 Autor sam ma co do tego pewne wątpliwości, na publicznej obronie oczekiwałbym od Niego wyjaśnienia tej kwestii (w odpowiedziach na uwagi recenzentów). Trzecia uwaga, to refleksja natury ogólniejszej i dotyczy wkładu innych osób w wyniki rozpraw doktorskich.. Współczesne dysertacje są w coraz większym stopniu fragmentami większych projektów naukowych a wyniki badań to praca kilku osób. Jest to cena, jaką się płaci za kompleksowość i wysoką jakość badań. Z drugiej strony dysertacja taka nie jest w pełni pracą indywidualną. Nie czynię z tego dużego zarzutu, ponieważ jest to proces nieodwracalny we współczesnej nauce, która coraz bardziej opiera się na pracy zespołowej.

Wyniki pracy dotyczące  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  (związek II) są równie interesujące, jak w przypadku związku II. Po raz pierwszy określono diagram fazowy tego stałego kwasu, używając podobnej metodologii, jak w pierwszej części pracy. Diagram jest prostszy niż poprzednio, gdyż zawiera tylko 2 fazy, w tym jedną superprotonową.

Przy ciśnieniu 302 MPa i temperaturze 352 K zbadano dokładniej indukowaną ciśnieniem przemianę z fazy nisko-przewodzącej do fazy superprotonowej. Do opisu kinetyki tej przemiany fazowej Doktorant zastosował model Avramiego. Wyznaczony na podstawie danych eksperymentalnych

współczynnik Avramiego wynosi  $n = 4$ , z czego można wyciągnąć wniosek, że mamy do czynienia z homogeniczną nukleacją i przyrostem nowej fazy w całej objętości, z jednakową szybkością w trzech wymiarach.

Współpraca z prof. Krystyną Hołdą-Natkaniec z UAM pozwoliła zbadać dynamikę protonów w kryształach, metodą jądrowego rezonansu magnetycznego NMR. Zaobserwowano zwięźnięcie linii rezonansowej, które skorelowano z wynikami badań impedancji. Wyniki porównano z badaniami ramanowskimi, przeprowadzonymi wcześniej przez prof. Marię Połomską.

W dalszej części Autor przedstawia przekonujące argumenty wyjaśniające mechanizm transportu protonowego w związku II. Zerwane podczas przemiany wiązania wodorowe uwalniają protony kwasowe, które stają się protonami przewodnictwa. Ponadto zachodzą zmiany w podsieci zawierającej jony amonowe, ze stanu uporządkowanego do stanu sieci dynamicznie nieuporządkowanej. W konsekwencji, w fazie superprotonowej dyfuzja jonów  $\text{NH}_4^+$  przyczynia się do wzrostu przewodności elektrycznej do około  $10^{-2} \text{ S/cm}$ . Jednocześnie zachodzi degradacja i polikrystalizacja próbki, a zatem zanik anizotropii jej właściwości fizycznych. Ważną konkluzją pracy jest stwierdzenie, że mimo pozornie małych różnic w stechiometrii związków I i II ich właściwości fizyczne są wyraźnie inne.

Rozprawa doktorska mgr. Łukasza Lindera kończy się podsumowaniem zawartym w rozdziale 5 oraz bogatym spisem Jego publikacji i wystąpień konferencyjnych.

Praca jest klarownie napisana i przedstawiona. Rysunki wyróżniają się starannością. Tekst czyta się bardzo dobrze. W sumie nie mam zbyt wielu uwag polemicznych, oprócz tych które przedstawiłem powyżej. Znalazłem kilka niefortunnych sformułowań, jak np. „poszukiwania stałościowe” (str. 126), „w insercie” (rys.4.12, str.64) i kilka innych, temu podobnych.

Niezależnie od tych marginalnych uwag, moja sumaryczna ocena dysertacji doktorskiej mgr. Łukasza Lindera jest zdecydowanie pozytywna. Praca jest, moim zdaniem, znakomita pod względem eksperymentalnym. Rezultaty przedstawione są w sposób nie budzący wątpliwości. Autor z niezwykłą systematycznością zgromadził bardzo dużo nowych i cennych danych. Wyniki zostały docenione przez międzynarodowe środowisko fizyków, gdyż zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych.

**Nie mam cienia wątpliwości, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych. Biorąc to pod uwagę stawiam wniosek o dopuszczenie Pana mgr. Łukasza Lindera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

