



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii

Chemicznej

---

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wrocław, 22.10.2024

**RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Artura Frąckowiaka**

**pt. „Synteza i właściwości roztworów stałych o strukturze faz  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , gdzie  $M=Fe$   
i  $Al$ ”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 4 września 2024 roku informujące o powołaniu mnie przez Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Artura Frąckowiaka w przewodzie doktorskim wszczętym w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Nadanie stopnia przewiduje się, zgodnie z nową klasyfikacją, w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jednocześnie Przewodnicząca Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna poinformowała, że recenzja powinna zawierać szczegółowo uzasadnioną ocenę spełnienia przez recenzowaną rozprawę doktorską warunków określonych w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14. 03. 2003r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06. 2016r., poz. 882). W myśl zapisów tego artykułu „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Artura Frąckowiaka pt. „Synteza i właściwości roztworów stałych o strukturze faz  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , gdzie  $M=Fe$  i  $Al$ ” została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierownictwem dra hab. inż. Piotra Tabero, prof. ZUT.

Jest to bardzo obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorant skupił się na badaniach dotyczących syntezy, struktury i wybranych właściwości faz o strukturze blokowej o ogólnym wzorze  $M_{34}O_{85}$  oraz ich wszechstronnej charakterystyce fizykochemicznej pod kątem potencjalnych zastosowań aplikacyjnych. Rozprawę można zakwalifikować jako interdyscyplinarną, gdyż łączy w sobie kilka dziedzin, tj. chemię, inżynierię materiałową i fizykę techniczną. Jest to opracowanie leżące w obszarze badań podstawowych z propozycją wykorzystania uzyskanych wyników w praktyce. Realizowane przez Doktoranta badania leżą w nurcie nowoczesnej inżynierii materiałowej i dotyczą wytwarzania materiałów funkcjonalnych o właściwościach pozwalających na szersze spektrum ich zastosowania.

#### Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, literatury, tabel i rysunków liczy 113 stron. W pracy umieszczono 56 rysunków i 21 tabel ilustrujących omawiane zagadnienia. Praca jest dobrze udokumentowana, spis literatury obejmuje 191 pozycji. Większość cytowanych pozycji literaturowych (132) została opublikowana po roku 2010, co świadczy o ich nowości i aktualności.

Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest typowy. Praca rozpoczyna się wykazem stosowanych skrótów i oznaczeń oraz spisem treści. Następnie Doktorant wprowadza czytelnika w pracę wstępem, dokonuje przeglądu literaturowego i formułuje cel oraz zakres pracy. W kolejnym kroku szczegółowo opisuje stosowane metody badawcze oraz wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy podsumowaniem i wnioskami.

We wstępie Doktorant kieruje uwagę czytelnika na trójskładnikowe układy tlenków metali zawierające wolfram, takie jak  $M_2O_3-V_2O_5-WO_3$  ( $M=Fe, Al$ ), które od szeregu lat badane były w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego. W układach tych tworzą się związki o sumarycznych wzorach  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  i  $Al_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , roztwór stały o ograniczonej rozpuszczalności typu  $Fe_8V_{10}W_{16-x}Mo_xO_{85}$  gdzie  $0 \leq x \leq 4$  oraz roztwór stały ciągły  $Fe_{8-x}Al_xV_{10}W_{16}O_{85}$  gdzie  $0 \leq x \leq 8$ . Wszystkie wymienione fazy krystalizują w układzie

tetragonalnym i najprawdopodobniej należą do faz o strukturze blokowej. Obecność w sieci krystalicznej jonów metali takich jak  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  i  $\text{W}^{6+}$ , które łatwo ulegają redukcji i utlenianiu, stwarza szansę uzyskania z nich aktywnych materiałów elektrodowych charakteryzujących się dużymi pojemnościami. Dostępność surowców mineralnych zawierających te pierwiastki, umiarkowana cena oraz niski poziom toksyczności powodują, że mogą one być użyte do produkcji konkurencyjnych materiałów elektrodowych w akumulatorach litowych. Skłoniło to Doktoranta do podjęcia szeroko zakrojonych badań faz o sumarycznych wzorach  $\text{M}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  celem określenia ich właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych.

W literaturowej części pracy Doktorant przedstawia historię rozwoju ogniw elektrochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem ogniw litowo-jonowych i materiałów elektrodowych stosowanych w tych ogniwach. Zwraca uwagę na fakt, że pomimo powszechnego stosowania tego typu ogniw ciągle prowadzone są prace badawcze nad poszukiwaniem nowych komponentów do produkcji elektrod tych ogniw. Jedną z najintensywniej badanych grup tych potencjalnych komponentów są fazy o strukturze blokowej, w której występują tunele będące ścieżkami szybkiej dyfuzji litu w sieci krystalicznej. Przegląd literaturowy poświęcony ogniwoom Doktorant kończy tabelą zbiorczą przedstawiającą niektóre właściwości wybranych materiałów elektrodowych o strukturze blokowej i wnioskiem, że ich interesujące właściwości takie jak duża pojemność czy zdolność do szybkiego ładowania i rozładowania być może już wkrótce znajdą zastosowanie praktyczne. Ostatnia część przeglądu literaturowego poświęcona jest zestawieniu istniejących danych literaturowych wspomnianych wcześniej trójskładnikowych układów tlenków metali zawierających wolfram, takich jak  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}$ ).

Celem pracy jaki postawił sobie Doktorant było potwierdzenie blokowej struktury związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ , poszukiwanie kolejnych izostrukuralnych faz oraz wszechstronne zbadanie ich właściwości. Plan badań obejmował udokładnienie struktury wymienionych wyżej związków metodą Rietvelda, ustalenie optymalnych warunków ich syntezy, otrzymanie roztworów stałych tworzących się na bazie związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ , sprawdzenie możliwości otrzymania analogów faz  $\text{M}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  zawierających Zn, Ti, Ni, Ga i Cr oraz przeprowadzenie różnorodnych badań nieznanymi dotychczas właściwościami otrzymanymi w ramach pracy faz o strukturze  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ . Badania te obejmowały rozszerzalność termiczną, przewodnictwo elektryczne, trwałość termiczną, określenie stopnia utlenienia jonów budujących sieć krystaliczną  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ , określenie otoczenia sieciowego jonów żelaza w sieci krystalicznej  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i wykonanie wstępnych badań elektrochemicznych tego związku.

Część doświadczalna jest opisana klasycznie. Doktorant szczegółowo opisuje każdy z etapów pracy i jasno nakreśla plan badań. Część ta podzielona jest na cztery zasadnicze podrozdziały obejmujące zastosowane metody badawcze, metody obliczeniowe zastosowane w pracy, charakterystykę użytych w pracy odczynników chemicznych i sposób preparowania i syntezy próbek. Doktorant dokonał charakterystyki stosowanych metod badawczych takich jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni z dyfuzyjnym rozpraszaniem (NIR-DR), spektroskopia Mössbauera, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), różnicowa analiza termiczna połączona z termogravimetrią (DTA-TG) oraz metoda piknometryczna do określenia gęstości badanych próbek. Ponadto wykonał badania elektrochemiczne obejmujące wytworzenie anody na bazie związku  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  w roli materiału aktywnego i pracę cykliczną ogniwa litowego o schemacie  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}|\text{elektrolit}| \text{lit}$ .

Wyniki badań i ich dyskusja stanowią kolejny etap pracy. Doktorant bardzo sensownie podzielił swoje wyniki na 10 podrozdziałów w zależności od rodzaju prowadzonych badań. W prezentowanej rozprawie przedstawił wyniki badań dotyczące syntezy, struktury i wybranych właściwości faz o strukturze blokowej o ogólnym wzorze  $\text{M}_{34}\text{O}_{85}$ . Opracował sposoby syntezy związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  metodami reakcji w fazie stałej oraz z użyciem wodnych roztworów prekursorów metali. W metodzie reakcji w fazie stałej jako substraty stosował tlenek wolframu(VI) i tlenek wanadu(V) zmieszane z prekursorami żelaza (tlenek żelaza(III), wanadan(V) żelaza(III) i wolframian(VI) żelaza(III)) lub glinu (tlenek glinu(III), wanadan(V) glinu(III) i wolframian(VI) glinu(III)) w odpowiednich proporcjach. Mieszaniny reakcyjne ogrzewał w zadanych temperaturach przez 24 godziny, a postęp reakcji określał wykonując dyfraktogramy proszkowe produktów otrzymanych po poszczególnych etapach ogrzewania. Efektem przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że wykorzystanie każdej mieszaniny substratów prowadzi do uzyskania produktu końcowego.

Synteza  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  z użyciem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  przebiega z utworzeniem po etapie ogrzewania w temperaturze  $650^\circ\text{C}$   $\text{FeVO}_4$  jako produktu pośredniego a dalszy przebieg reakcji jest analogiczny do syntezy z użyciem  $\text{FeVO}_4$  jako jednego z substratów i prowadzi do otrzymania czystego produktu po etapie ogrzewania w temperaturze  $750^\circ\text{C}$ . W przypadku użycia jako substratu wolframianu(VI) żelaza(III) reakcja przebiega poprzez rozkład  $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$  lub  $\beta\text{-Fe}_2\text{WO}_6$  do  $\text{WO}_3$  i prawdopodobnie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  i utworzenie produktu

pośredniego, tj.  $\text{FeVO}_4$ . Otrzymanie jednofazowej próbki produktu końcowego wymaga ogrzewania w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.

Synteza  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  z użyciem tlenku glinu zależy od użytej odmiany polimorficznej ( $\kappa/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Reakcja z użyciem  $\kappa/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  rozpoczyna się w niższej temperaturze niż ma to miejsce w przypadku użycia  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jednofazowy produkt końcowy otrzymano po etapie ogrzewania mieszanin reakcyjnych w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  w przypadku użycia  $\kappa/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  oraz  $830^\circ\text{C}$  w przypadku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Zdaniem Doktoranta różnice temperatur, w których rozpoczyna się i kończy synteza z użyciem różnych odmian polimorficznych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są nieznaczące i najprawdopodobniej związane z morfologią użytych substratów. W przypadku użycia jako substratu  $\text{AlVO}_4$  produkt końcowy otrzymano po etapie ogrzewania w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ , z kolei użycie  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  umożliwia otrzymanie produktu w temperaturze  $650^\circ\text{C}$ .

Prowadząc badania dotyczące otrzymywania  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  z użyciem różnych zestawów substratów Doktorant zauważył, że znaczący postęp reakcji następuje po etapie ogrzewania mieszanin reakcyjnych w temperaturze  $650\text{-}700^\circ\text{C}$ , tj. w temperaturze topnienia  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Na podstawie tych obserwacji sformułował hipotezę, że stopienie  $\text{V}_2\text{O}_5$  inicjuje proces reakcyjny.

W metodzie syntezy  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  z użyciem wodnych roztworów prekursorów metali Doktorant stosował roztwory  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , i odpowiednio  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  jako prekursory żelaza i glinu. Odpowiednie naważki prekursorów rozpuszczał w wodzie destylowanej i po odparowaniu rozpuszczalnika z roztworów w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  otrzymane ciemnobrązowe produkty w stanie stałym poddawał badaniom metodami DTA-TG i XRD pozwalającym na określenie kolejnych jednogodzinnych etapów ogrzewania uzyskanych w ten sposób produktów. Otrzymanie czystej fazy  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  wymagało jednogodzinnego etapu końcowego ogrzewania w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ , natomiast w przypadku analogu z żelazem konieczne było długotrwałe ogrzewanie (24h) w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ .

Doktorant podjął również próbę syntezy  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  metodą mechanochemiczną z użyciem odpowiednich tlenków jako substratów z użyciem wysokoenergetycznego młyna planetarnego. Próba ta zakończyła się niepowodzeniem. Dyfraktogram próbki po mieleniu nie zawierał refleksów charakterystycznych dla  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  i zakładanego produktu końcowego. Po trzech godzinach mielenia otrzymano roztwór stały  $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w regularnej odmianie  $\text{WO}_3$  (R- $\text{WO}_3$ -rs). Również próby rozdrabniania  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  w wysokoenergetycznym młynie kulowym prowadziły do otrzymania roztworu stałego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  w regularnym  $\text{WO}_3$ .

Kolejną przeprowadzoną przez Doktoranta próbą syntezy  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  była metoda polegająca na aktywowaniu substratów tlenkowych poprzez mielenie w wysokoenergetycznym młynku planetarnym i następującym po tym ogrzewaniu aktywowanej mieszaniny w zadanych temperaturach. Podczas trzygodzinnej aktywacji mieszaniny tlenków o składzie odpowiadającym zakładanemu produktowi otrzymano roztwór stały R- $\text{WO}_3$ -rs, który następnie poddano ogrzewaniu w trzech następujących po sobie etapach w temperaturach  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  i dwukrotnie w  $790^\circ\text{C}$  przez dwie godziny. W trakcie ogrzewania mieszanina reakcyjna ulegała złożonym przemianom udokumentowanym eksperymentalnie przez Doktoranta. Czysta faza  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  powstała po drugim etapie prażenia w temperaturze  $790^\circ\text{C}$ . Otrzymany dyfraktogram proszkowy próbki zawierał już tylko refleksy należące do zbioru charakterystycznego dla  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ .

Doktorant podjął również próbę syntezy analogów związków  $\text{M}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  zawierających jony  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$ . Pomimo ogrzewania próbek do temperatury  $1000^\circ\text{C}$  nie udało się otrzymać produktów jednofazowych a na dyfraktogramach nie zidentyfikowano linii należących do zbioru faz o ogólnym wzorze  $\text{M}_{34}\text{O}_{85}$ . Oznacza to, że metodą reakcji w fazie stałej w atmosferze powietrza z użyciem tlenków nie można otrzymać analogów o ogólnym wzorze  $\text{M}_{34}\text{O}_{85}$  zawierających Ga, Cr, Zn, Ni i Ti.

W oparciu o wyniki badań uzyskane metodą XRD Doktorant scharakteryzował podstawowe dane krystalograficzne otrzymanych w ramach pracy związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ . Procedurę udokładnienia ich struktury metodą Rietvelda przeprowadził w oparciu o zarejestrowane obrazy dyfrakcyjne przy użyciu oprogramowania HighScore+. Za model przyjął izostrukturalną komórkę elementarną M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . W udokładnianiu struktury wykorzystał wyniki badań omawianych związków za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) a w przypadku  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  również spektroskopii Mössbauera. Udokładniając strukturę  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  wykazał, że są one izostrukturalne z M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{W}_{0,7}\text{V}_{1,3}\text{O}_5$  a więc należą do faz o strukturze blokowej.

Kolejnym etapem badań przeprowadzonych przez Doktoranta była synteza roztworów stałych na bazie związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ . Po raz pierwszy otrzymał on roztwory stałe o wzorach  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ga}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ ,  $\text{Fe}_{8-x}\text{Cr}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ ,  $\text{Al}_{8-x}\text{Ga}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ ,  $\text{Al}_{8-x}\text{Cr}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ , oraz  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16-x}\text{Mo}_x\text{O}_{85}$ , określił ich zakresy homogeniczności, wyznaczył podstawowe dane krystalograficzne, zarejestrował widma IR i dokonał pomiaru gęstości. Wyniki badań uzyskane metodą DTA wykazały, że roztwory zawierające chrom i gal charakteryzowały się wyższymi temperaturami topnienia niż odpowiadające im matryce,

natomiast wprowadzenie do sieci krystalicznej matrycy molibdenu powoduje obniżenie temperatury topnienia.

Doktorant otrzymał również roztwory stałe ciągłe o wzorze  $\text{Fe}_{8-x}\text{Al}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ) i zbadał ich rozszerzalność termiczną. Wykazał, że wartości wszystkich współczynników rozszerzalności termicznej maleją wraz ze wzrostem zawartości jonów żelaza w matrycy  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ . Duże dysproporcje pomiędzy wartościami współczynników rozszerzalności termicznej wskazują na silnie zaznaczoną anizotropię rozszerzalności termicznej badanych faz typu  $\text{M}_{34}\text{O}_{85}$ . Uzyskane wyniki dotyczące rozszerzalności termicznej faz  $\text{Fe}_{8-x}\text{Al}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  o strukturze blokowej są zgodne z doniesieniami literaturowymi.

Doktorant przeprowadził badania właściwości elektrycznych związków  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  i  $\text{Al}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS. Na podstawie zarejestrowanych w zakresie temperatur do  $700^\circ\text{C}$  widm impedancyjnych EIS wyznaczył wartości oporów właściwych tych związków i stwierdził, że w atmosferze powietrza ich zdolność do przewodzenia energii elektrycznej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Końcowym etapem pracy są badania elektrochemicznymi doświadczalnych ogniw litowych o schemacie  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}|\text{elektrolit}|\text{lit}$  z wykorzystaniem jako anody związku  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ . Ponieważ badania przeprowadzone metodą EIS wykazały, że  $\text{Fe}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$  jest słabym przewodnikiem prądu, dlatego też do budowy anody Doktorant użył także czerń acetylenową i nanopłatki grafenowe poprawiające przewodnictwo oraz PVdF jako spoiwo. Wstępne badania elektrochemiczne wykazały, że elektrody takie charakteryzowały się wysokimi oporami. Doktorant zaobserwował także duże straty pojemności w kolejnych cyklach: począwszy od  $260 \text{ mAh/g}$  w pierwszym cyklu do  $80 \text{ mAh/g}$  po 15 cyklu, gdy teoretyczna pojemność takiej elektrody jest równa  $284 \text{ mAh/g}$ . Wyniki te wskazują na potrzebę kontynuowania dalszych badań.

Na końcu rozprawy Doktorant podsumowuje uzyskane wyniki i przedstawia wnioski dotyczące głównie kontynuacji prowadzonych przez niego badań.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. Doktorant opanował szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od metod otrzymywania omawianych związków i roztworów stałych aż po ich pełną charakterystykę różnorodnymi technikami badawczymi. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta. Badania przez Niego prowadzone są niezwykle ważne dla inżynierii materiałowej, ale też żmudne i czasochłonne. Dlatego też w chwili obecnej Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, w której Doktorant realizował pracę, jest jedynym w Polsce ośrodkiem zajmującym się systematycznie badaniem równowag fazowych w wieloskładnikowych układach tlenkowych. Godnym podkreślenia jest, należąca do rzadkości (w przypadku doktoratów), intensywna współpraca naukowa Doktoranta z zewnętrznymi jednostkami naukowymi takimi jak Zakład Chemii Fizycznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie, Katedra Chemii Analitycznej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie czy Katedra Chemii Nuklearnej i MTA-ELTE Zespołu Nuklearnych Metod w Chemii Strukturalnej z Uniwersytetu Eötvös Loránd w Budapeszcie. Do rzadkości należy również połączenie przez Doktoranta pracy eksperymentalnej z zawansowanymi metodami obliczeniowymi. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta.

Analizując recenzowaną pracę doktorską nie zauważyłem istotnych błędów czy pomyłek. Niemniej jednak z obowiązku recenzenta pozwolę sobie na kilka uwag:

1. Na stronie 15 pojawia się określenie „litowany tlenek kobaltu  $\text{LiCoO}_2$ ” - prawidłowa nazwa to tlenek kobaltu(III) litu
2. Na stronie 16 pojawia się określenie „litowany tlenek niklu  $\text{LiNiO}_2$ ” – prawidłowa nazwa to tlenek niklu(III) litu
3. Kolejność podrozdziałów w „Wynikach badań własnych” (uwaga dyskusyjna) – moim zdaniem podrozdział 5.1 (Udokładnienie struktury.....) powinien pojawić się po podrozdziałach opisujących syntezę omawianych związków. Nie można udokładniać struktury związku przed jego otrzymaniem.

#### Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorant wykazał się znajomością licznych technik badawczych i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki Jego pracy oraz powstałe w wyniku współpracy z innymi naukowcami zostały opublikowane zarówno w krajowych jak i zagranicznych czasopismach. Jest on współautorem pięciu publikacji z listy JCR, jednej publikacji z listy B Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jednego patentu i 14 streszczeń/posterów opublikowanych w materiałach pokonferencyjnych. Moja ocena pracy jest



jednoznacznie pozytywna. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Artura Frąckowiaka spełnia wymogi stawiane pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pana mgr inż. Artura Frąckowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę niezwykle szeroki zakres badań i wysoką jakość pracy, wnioskuje o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.