

Łódź, dnia 08.10.2014 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Opasińskiej

**pt: „Kompozyty nanowarstw tytanianowych z udziałem związków cynku i baru –
synteza i właściwości”**

Głównym celem jaki postawiła sobie autorka recenzowanej rozprawy była synteza kompozytów o równomolowym udziale jonów tytanu do cynku lub baru, z wykorzystaniem nanowarstw tytanianowych oraz ich wysokotemperaturowa kalcynacja prowadząca do uzyskania tytanianów. Przeprowadzona została wielowątkowa analiza produktów syntezy, określono właściwości dielektryczne materiałów w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości. Praca została wykonana w Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, pod kierunkiem dr hab. inż. Piotra Wojciechowskiego, prof. PŁ. Doktorantka miała więc możliwość nabycia wiedzy i doświadczenia w grupie badawczej o bardzo wysokiej pozycji krajowej i zagranicznej, te możliwości wykorzystowała wykonując bardzo dobrą rozprawę doktorską.

Praca jest wielowątkowa obejmująca zagadnienia z zakresu syntezy nieorganicznej, nanotechnologii oraz inżynierii materiałowej.

Układ pracy jest typowy, tradycyjny, cechujący rozprawy z zakresu chemii eksperymentalnej. Na 153 stronach tekstu zawarto 41 stron przeglądu literatury, opis syntez i metod badawczych obejmuje 20 stron, wyniki badań, ich omówienie i podsumowanie zaś 80 stron. Zatem wzorcowo zachowano proporcje między poszczególnymi fragmentami rozprawy. Część literaturowa oparta jest na 137 pracach. Jest to kompendium wiedzy oparte na najnowszej literaturze, w zdecydowanej większości przypadków z ostatnich 10 lat. Opisane zagadnienia są ściśle związane z tematem rozprawy i obejmują metody syntezy

monowarstw tytanianowych, ich właściwości oraz procesy konsolidacji i spiekania nanoproszków ceramicznych. Na podstawie przeglądu literatury autorka wybrała najbardziej skuteczne metody syntezy kompozytów i ich konsolidacji.

Syntezę nanowarstw tytanianowych przeprowadzono w wyniku bezpośredniej reakcji w środowisku wodnym tetraizopropylotytanu z wodorotlenkiem tetrametyloamoniowym. Funkcjonalizacja nanowarstw tytanianowych następowała w wyniku wymiany jonowej na kationy cynku lub baru.

Okazało się jednak, że wymiana jonowa nie zapewnia równomolowego udziału tytanu do kationów cynku lub baru w kompozytach. W produktach ich wysokotemperaturowej krystalizacji obserwuje się nadmiar tytanu do cynku lub baru. Zmodyfikowano więc sposób wymiany jonowej. W przypadku nanowarstw tytanianowych z udziałem kationów cynku zastosowano dodatkowo jednoczesny proces osadzania nanokrystalitów ZnO z wykorzystaniem procesu osadzania chemicznego z roztworu. Kompozyt poddany wysokotemperaturowej krystalizacji transformuje do tytanianu cynku. W przypadku kompozytów nanowarstw tytanianowych z kationami baru modyfikacja polegała na zwiększeniu zasadowości środowiska reakcji wymiany jonowej, aby umożliwić równoległe do niego strącanie się węgla baru.

Interesujące też była synteza kompozytu warstwowego z udziałem ZnO. Na kwarcu wytworzone zostały pręty tlenku cynkowego o rozmiarach manometrycznych, zorientowane prostopadle do podłoża. Następnie powlekane były czterdziestokrotnie wodną dyspersją nanowarstw tytanianowych. Okazało się, że krystalizacji w temperaturze 900°C uzyskuje się związek o nadmiarze molowym TiO_2 do ZnO, jednakże zbliżonym do struktury krystalicznej ZnO.

Na uwagę zasługuje szeroka gama technik pomiarowych zastosowanych w pracy. Autorka w sposób nie budzący wątpliwości określiła struktury uzyskanych kompozytów. Za pomocą spektroskopii UV-ViS oszacowano progi absorpcji warstw tytanianowych oraz wyznaczono przerwy energetyczne, pośrednio związane z rozmiarami warstw. Wykorzystując spektroskopię ramanowską oraz dyfraktometrii rentgenowskiej autorka potwierdziła warstwową budowę warstw tytanianowych. Badania zostały przeprowadzone profesjonalnie a interpretacja wyników jest bardzo poprawna, świadczy o wyjątkowo dużej umiejętności

doktorantki w analizie widm i dyfraktogramów. Morfologia próbek była oceniana za pomocą zdjęć ze skaningowej mikroskopii elektronowej.

Wykonane zostały pomiary właściwości dielektrycznych otrzymanych kompozytów. Pomiary przeprowadzono w szerokim zakresie temperatury ($-80^{\circ}\text{C}\div 200^{\circ}\text{C}$) i częstotliwości ($10^{-1}\div 10^6\text{Hz}$).

Interpretacja wyników jest poprawna. Te wyniki stanowią nowość naukową, brak jest takich danych w literaturze źródłowej.

Nanowarstwy tytanianowe wykazują przewodnictwo jonowe. Przenikalność elektryczna wzrasta w funkcji temperatury, zaś maleje w funkcji częstotliwości. Tytanian cynku posiada względną przenikalność elektryczną $\epsilon' = 25$ przy częstotliwości 1,15 Hz, mały współczynnik zmian temperaturowych w zakresie $-80^{\circ}\div 140^{\circ}\text{C}$. Jednakże w zakresie niskich częstotliwości i wyższych temperatur obserwuje się wzrost stałej przenikalności elektrycznej, co wynika z dużej ruchliwości jonów.

Charakterystyka temperaturowa kompozytów zawierających tytanian baru jest bardziej skomplikowana.

Występują dwa maksima przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury. Autorka prawidłowo przypisuje to przejściom fazowym, kolejno z fazy rombowej do tetragonalnej, następnie do regularnej. Autorka stwierdza, że właściwości dielektryczne kompozytu zawierającego bar zależą od udziału formy tetragonalnej BaTiO_3 , czyli od temperatury krystalizacji. Wzrasta gęstość pozorna soli i prowadzi to do zwiększenia przenikalności elektrycznej od 1600 w zakresie temperatur $20\div 80^{\circ}\text{C}$ do 4495 przy temperaturze Curie - 120°C . mały jest tangens strat, rzędu 10^{-2} , z wyłączeniem zakresu wysokich temperatur i niskich częstotliwości, gdzie pojawia się przewodnictwo jonowe.

W recenzowanej pracy przejawiają się wątki zarówno poznawcze jak również praktyczne. Autorka opracowała metody syntezy warstw kompozytowych, które wykazują właściwości dielektryczne o bardzo dobrych właściwościach eksploatacyjnych, to jest przenikalności rzędu 25 i tangensa strat poniżej 10^{-3} . Układy te wykazują dużą stabilność, o czym świadczą małe współczynniki temperaturowe zmian przenikalności elektrycznej. $\bar{T}_\epsilon = 18\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (tytanian cynku) czy $-32\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (tytanian baru).

Doktorantka jest współautorem dwóch zgłoszeń patentowych, dotyczących sposobu wytwarzania tytanianów cynku i baru. Można więc mieć nadzieję, że wyniki rozprawy znajdą zastosowanie w praktyce. Jak już zazaczyłem uzyskane wyniki zamieszczone w doktoracie zawierają wymienione elementy nowości naukowej. Dowodem tego mogą być trzy publikacje w renomowanych czasopismach. Wyniki rozprawy były też prezentowane na 9 konferencjach krajowych i zagranicznych.

Przedstawiona, do oceny praca doktorska jest napisana bardzo poprawnym, komunikatywnym językiem, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią rozprawy. Zauważyłem minimalną ilość niezręcznych sformułowań stylistycznych.

Do nich należy zdanie ze strony 104, dotyczące opisu rysunku 64.

Autorka pisze „Podobne zachowanie wykazuje tangens kąta strat dielektrycznych, którego wartość dla wysokich częstotliwości jest mniejsza niż 10^{-3} i wraz ze wzrostem częstotliwości powoli rośnie osiągając dla częstotliwości 10^1 Hz wartość rzędu 10^{-2} ”. W poprzednich zdaniach jest zawarta informacja, że stała dielektryczna zmienia się w niewielkim zakresie. Zmiana zaś tg od 10^{-1} do 10^{-3} jest jednak wyraźna, ponadto, ze wzrostem częstotliwości maleje, a nie rośnie. Strona 101- zespolona przenikalność dielektryczna, podobnie jak moduł zespolony składa się z części rzeczywistej i urojonej lub inaczej z części zachowawczej i strat. (W pracy napisano, że składa się z części rzeczywistej i stratnej). Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń powinien być zebrany w porządku alfabetycznym.

Podsumowując, praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Opasińskiej dotyczy aktualnego tematu badawczego o wyraźnym aplikacyjnym charakterze. Jej treść dowodzi umiejętności doktorantki posługiwania się literaturą naukową, właściwej interpretacji danych i wyciągania na ich podstawie prawidłowych wniosków. Przedstawiona praca zawiera elementy nowości naukowej, poszerza znacznie wiedzę na temat syntezy i właściwości dielektrycznych hybrydowych struktur o wymiarach manometrycznych.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska w zupełności spełnia warunki Ustawy o stopniach i tytułach naukowych i proszę Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Opasińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.