

Dr hab. Dorota A. Pawlak, prof. UW
Centrum Doskonałości ENSEMBLE³
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Iwony Pęsko

pt.: „Layered iron chalcogenides intercalated with adducts of Lewis bases and alkali metals: synthesis and characterization”

Rozprawa przedstawiona do recenzji wpisuje się w nurt badań poświęconych interkalacji warstwowych materiałów. Praca powstała pod opieką pani promotora dr hab. inż. Anny Krztoń-Maziopy z Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej oraz promotora pomocniczego pana dr Alexandrosa Lapassa z Foundation for Research and Technology – Hellas.

W niniejszej rozprawie autorka postawiła sobie za cel: (i) opracowanie nowej metody syntezy organiczno-nieorganicznych interkalatów chalcogenków żelaza; (ii) analizę wpływu warunków otrzymywania na strukturę, morfologię i właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych materiałów; (iii) zrozumienie procesów interkalacji w oparciu o eksperymenty in-situ.

W ramach pracy postawiono następujące tezy: (i) proces interkalacji odbywa się w kilku etapach łącznie z tworzeniem się metastabilnych faz przejściowych; (ii) wiele związków organicznych z grupy alifatycznych i aromatycznych amin może służyć jako interkalujące związki w układach metal alkaliczny-zasada Lewisa; (iii) zasadowość zasad Lewisa oraz amin to dominujące czynniki wpływające na proces interkalacji; (iv) synteza solwotermalna jest metodą alternatywną do tradycyjnego sposobu interkalacji i pozwala na otrzymywanie kryształów interkalowanych materiałów w układach adduktów metali alkalicznych i amin jako elementów interkalujących.

Cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Opisane w pracy osiągnięcia włączają: (i) Otrzymanie tradycyjną chemiczną metodą interkalowanego materiału o typowej strukturze ThCr_2Si_2 wykazującego właściwości nadprzewodzące i temperaturę przejścia fazowego ok. 42-45K, oraz wykazanie dodatkowej fazy metastabilnej z temperaturą przejścia fazowego ok. 22 K w przypadku materiałów otrzymywanych z dłuższym czasem reakcji. (ii) Wykazanie szeregu zmian strukturalnych zachodzących w czasie procesu interkalacji w trakcie badań strukturalnych in situ z użyciem synchrotronu. Obserwowane zmiany takie jak zwiększanie się odległości międzyatomowych wskazały na między innymi zwiększanie się objętości tetraedru w selenku żelaza oraz kąta α , czy też występowanie efektu ciśnienia chemicznego i wakancji żelaza. Uzyskana analiza pozwoliła również na wykazanie dużego potencjału badań rozpraszania promieni rentgenowskich z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych do analizy ewolucji zmian strukturalnych w trakcie otrzymywania interkalowanych materiałów, jak też optymalizacji warunków prowadzonych procesów i charakteryzacji otrzymanych materiałów. (iii) Sprawdzenie przydatności różnych metod otrzymywania interkalowanych materiałów warstwowych. (iv) Wykonanie szeregu eksperymentów otrzymywania materiałów przy użyciu różnych parametrów reakcji takich jak temperatura, czas reakcji, użyty roztwór oraz jony metali oraz wykazanie ich wpływu na właściwości otrzymywanych materiałów. (v) Wykazanie znacznego potencjału solwotermalnej metody do otrzymywania nowych interkalowanych materiałów warstwowych poprzez otrzymanie z sukcesem szeregu interkalowanych materiałów zawierających jony litu oraz sodu, a także cząsteczek amin pomiędzy warstwami selenku żelaza. (vi) Wykazanie, że w niektórych

przypadkach proces interkalacji odbywa się bez obserwowalnych etapów pośrednich. (vii) Wykazanie w badanym zakresie brak znaczącego wpływu zasadowości zasad Lewisa oraz amin na proces interkalacji. (viii) Wykazanie wpływu wielkości cząsteczek używanych amin na proces interkalacji ze względu na efekt steryczny. (ix) Wykazanie występowania właściwości nadprzewodzących w niektórych materiałach otrzymanych przy użyciu metody solwotermalnej.

Pani mgr inż. Edyta Iwona Pęsko bardzo dobrze wykorzystała możliwość wykonywania badań pod kierownictwem dwojga promotorów i prowadzonych w dwóch różnych miejscach. Autorka na pewno musiała wykazać się dużym zaangażowaniem oraz cierpliwością i sumiennością żeby powstała tak kompleksowa i obszerna rozprawa. Tak, jak w każdym prowadzonych z zaangażowaniem badaniach pani mgr inż. Pęsko wykazała potrzebę kontynuowania szeregu aspektów badań czy też nowe ich kierunki.

Praca napisana jest w języku angielskim, przedstawiona jest w ramach 5-ciu rozdziałów w części podzielonych na podrozdziały, 4-ech załączników, listy rysunków oraz listy tabel na 253 stronach i powołuje się na 249 pozycji literaturowych w tym na 4 pozycje, których p. Edyta Pęsko jest współautorem.

Praca zaczyna się streszczeniem w języku polskim oraz pomocnym wykazem ważniejszych symboli i oznaczeń, po których następuje rozdział pierwszy określający cele pracy i tezy do weryfikacji. Następnie w rozdziale drugim znajdujemy wprowadzenie do tematyki pracy, zajmujące 33 strony tekstu, w którym w sposób bardzo ciekawy i przejrzysty autorka wprowadza nas w dziedzinę wiedzy niezbędną do zrozumienia przeprowadzonych badań. Wstęp przeczytałam z dużym zainteresowaniem. W ramach 5-ciu podrozdziałów autorka opisuje różne materiały warstwowe i ich interkalaty w tym w szczególności odmiany alotropowe węgla m.in. grafit, halonitrydy oraz dichalkogenki metali przejściowych. W drugim podrozdziale autorka skupia się na chalkogenkach żelaza o strukturze tetragonalnej ich właściwościach fizycznych, strukturze krystalicznej, oraz metodach otrzymywania. Szczególnie interesująca jest dyskusja łącząca właściwości nadprzewodzące tych materiałów ze składem chemicznym oraz strukturą. Podrozdział ten dotyczy przede wszystkim selenku żelaza, materiał ten jest głównym przedmiotem badań niniejszej pracy. W następnym podrozdziale autorka wprowadza nas w tematykę interkalacji chalkogenków żelaza, w tym w reakcje wysoko-temperaturowe, chemiczne, elektrochemiczne oraz inne metody interkalacji jak również typy materiałów interkalujących.

Autorka podaje na str. 30, że wypadkowa właściwości magnetycznych i przewodzących (nadprzewodnik) jest wynikiem nematycznego uporządkowania dalekiego zasięgu w tych materiałach. Interesujące byłoby tutaj dokładniejsze, bardziej obrazowe, zaprezentowanie tego aspektu pracy. Jak nematyczne uporządkowanie w tych materiałach wygląda w porównaniu do nematycznego uporządkowania w ciekłych kryształach? Jaka jest skala tego uporządkowania?

Rozdział trzeci to opis części eksperymentalnej przedstawiony na 17 stronach tekstu. W tej części przedstawione są użyte w badaniach materiały, metody syntezy oraz metody otrzymywania krystalicznych materiałów a następnie użyte metody charakteryzacji w tym w szczególności metody charakteryzujące skład, strukturę i morfologię otrzymanych materiałów, właściwości magnetyczne oraz inne. W końcowej części rozdziału przedstawiony jest plan prac eksperymentalnych pokazanych w rozprawie.

Rozdział czwarty przedstawia na 66 stronach tekstu wyniki pracy oraz ich dyskusję. Rozdział został podzielony na dwa główne podrozdziały, w pierwszym opisane są wyniki dotyczące badań interkalatów selenku żelaza z wykorzystaniem synchrotronu w celu lepszego zrozumienia procesu interkalacji, a drugi dotyczy wyników otrzymywania interkalowanych materiałów uzyskanych przy użyciu metody solwotermalnej.

W podrozdziale pierwszym autorka skupiła się na badaniach selenku żelaza interkalowanego Li-pirydyną w celu dokładniejszego zrozumienia struktury interkalatów. Badania prowadzono zarówno na otrzymanych wcześniej próbkach, jak i w trakcie trwania procesu interkalacji. Jednym z pierwszych etapów było zbadanie

wpływu czasu reakcji na strukturę materiału oraz jego właściwości magnetyczne. Korzystne byłoby wyjaśnienie w jaki sposób był dobierany czas interkalacji tj. 8, 18, 28 h (strona 68). Dla eksperymentu in situ (strona 74) prowadzonego w 0.7 oraz 1.4 M roztworze Li-pirydyny korzystne byłoby podanie wyjaśnienia z czego wynikał wybór temperatury prowadzenia doświadczenia, t.j. 80°C. Na Rysunku 17b – które wybrane refleksy zostały przedstawione dla poszczególnych materiałów? Jaki roztwór oznacza 0.7 M aged (strona 77)? Na stronie 77 korzystne byłoby dla czytelnika dokładniejsze wytłumaczenie ‘pair-distribution function’ i jakie informacje możemy uzyskać wykonując takie badania. Czy jest sposób na obliczenie ile należy dodać związku interkalującego żeby materiał był interkalowany w całej objętości? Korzystne dla łatwiejszego czytania pracy byłoby dokładniejsze zdefiniowanie opisów na osiach rysunków 18 i 19 (t.j. co oznaczają $q/\text{\AA}^{-1}$, $r/\text{\AA}$, $G/\text{\AA}^{-2}$). Interesująca analiza lokalnych zmian strukturalnych przedstawiona została na Rysunkach 20 i 21, gdzie pokazano zmiany struktury w czasie, w tym odległości pomiędzy poszczególnymi atomami, kąt wiązania, wysokość anionu oraz inne. Na Rysunku 20 pokazana jest zmiana w czasie odległości pomiędzy poszczególnymi atomami, w tym pokazane są dwa rodzaje odległości Se-Se, które to są odległości? Dlaczego wydłużanie się odległości Fe-Fe wraz z postępującym czasem reakcji sugeruje pojawienie się oraz wzrost liczby wakancji w pozycji Fe? W jaki sposób został zmierzony parametr % wakancji Fe przedstawiony na rysunku 21b?

W podrozdziale drugim rozdziału czwartego autorka opisała wyniki badań nad otrzymywaniem materiałów interkalowanych przy użyciu metody solwotermalnej. Tradycyjne metody otrzymywania interkalowanych materiałów polegają na umieszczaniu dodatkowych związków w istniejących już materiałach warstwowych, które służą za matryce. Jednak w tych przypadkach w trakcie niestabilnego procesu często powstają dodatkowe niechciane fazy. Jako rozwiązanie tych problemów autorka zaproponowała użycie metody solwotermalnej, w czasie której interkalowane materiały powstają bezpośrednio w trakcie procesu. Procesy były prowadzone w różnych rozpuszczalnikach, które mogą współinterkalować z jonami metali w chalkogenkach żelaza. Autorka zbadała wpływ takich parametrów jak temperatura procesu, koncentracja użytych jonów metali alkalicznych, oraz czas reakcji. Przykładowe użyte rozpuszczalniki to etylenodiamina, pirydyna i jej pochodne, pikolina, chinolina, a przykładowe jony metali to sód, lit.

Na stronie 106 autorka dyskutuje przejścia fazowe obserwowane w otrzymanych materiałach, które potencjalnie mogą wynikać z uzyskania materiału nadprzewodzącego w danym zakresie temperatur. Jednak autorka stwierdza, że ze względu na brak fazy diamagnetycznej nie można stwierdzić, czy rzeczywiście mamy do czynienia w danym materiale z materiałem nadprzewodzącym oraz podaje inne przypadki kiedy podobne przejścia fazowe mogłyby być zaobserwowane (np. dodatkowe fazy magnetyczne, duża koncentracja wakancji atomów żelaza). Korzystne dla lepszego zrozumienia pracy oraz uzyskanych wyników byłoby podsumowanie (na przykład w tabeli) różnych aspektów, które muszą być spełnione, żeby można stwierdzić nadprzewodnictwo w danym materiale. Czy autorka może powiązać właściwości nadprzewodzące występujące w próbce ST008 (strona 106) ze strukturą uzyskanego materiału? Dlaczego akurat ta próbka wykazuje najlepsze właściwości? W jaki sposób zdefiniowany jest ‘true diamagnetic state’? Ciekawe byłoby również spisanie w jednym miejscu (jeżeli to możliwe) wszystkich możliwych dowodów na to, że dany materiał uległ interkalacji (na przykład w tabelce).

Rozdział piąty zawiera podsumowanie wyników oraz wnioski końcowe.

Praca jest starannie opracowana edytorskok. Zadawane przeze mnie pytania czy też komentarze w recenzji pokazują, że praca przedstawia interesujące wyniki, które wzbudzają w czytelniku kolejne pytania ale też pomysły na badania.

Pani mgr Edyta Iwona Pęsko jest autorem i współautorem 4 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej: Inorganic Chemistry, Journal of Solid State Chemistry, Journal of Physics: Condensed Matter, Thin Solid Films. W dwóch publikacjach pani Edyta Pęsko jest pierwszym autorem i w dwóch drugim autorem.

Przedstawiona do recenzji praca mgr. inż. Edyty Iwony Pęsko pt. "Layered iron chalcogenides intercalated with adducts of Lewis bases and alkali metals: synthesis and characterization" spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Zarazem z uwagi na bogaty eksperymentalnie oraz kompleksowy charakter rozprawy, staranność w przygotowaniu rozprawy, jak również wysoką ocenę pracy już przez zagranicznych recenzentów (publikacje nawet z IF>5) wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Iwony Pęsko.

Dorota A. Pawlak

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pawlak', written in a cursive style.