

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Pawła Ławniczaka pt.

„Przewodnictwo elektryczne wybranych elektrolitów stałych z molekułami heterocyklicznymi”.

Mgr inż. Paweł Ławniczak jest absolwentem Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Pracę magisterską pt. „Badanie przewodnictwa elektrycznego związków zawierających molekułę imidazolu” wykonał w roku 2006 w Zakładzie Ferroelektryków Instytutu Fizyki Molekularnej PAN pod kierunkiem profesora Czesława Pawlaczyka. Po studiach, w tym samym Zakładzie i pod tym samym kierunkiem odbył studia doktoranckie i wykonał przedstawioną do recenzji pracę doktorską.

Przedmiotem badań opisanych w rozprawie jest przewodnictwo elektryczne nowych związków organicznych o potencjalnym zastosowaniu, głównie w wodorowych ogniwach paliwowych, ale nie tylko, bowiem protonowe przewodniki o odpowiednich charakterystykach własności elektrycznych, są poszukiwane w wielu gałęziach przemysłu energetycznego, alternatywnego dla paliw kopalnych. Wybór tematu rozprawy jest więc bardzo trafny i interesujący zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i ich zastosowań w praktyce.

Nowe związki badane w rozprawie to powiązane mostkami wodorowymi kompleksy różnych kwasów dikarboksylowych i zasad zawierających pięciokątne pierścienie heterocykliczne imidazolu. W sumie dokonano syntezy piętnastu różnych kompleksów. Ponieważ otrzymywane kryształki były niewielkich rozmiarów i niemożliwe były badania monokryształów, obiektami badań były sprasowane pastylki uprzednio zmielonych kryształów. Oczywiście zawsze w takich przypadkach zasadne jest pytanie w jakim stopniu wyniki pomiarów otrzymanych dla takich preparatów reprezentują własności naturalnie powstałych kryształów. Sztuczne scalenie sproszkowanych preparatów krystalicznych prowadzi zawsze do dwóch zasadniczych odstępstw od natury kryształów. Po pierwsze, jest to anizotropia własności kryształów. Ta spektakularna i istotna cecha krystaliczności znika w próbkach uformowanych w postaci pastylek. Po drugie, w procesie scalania zmielonych

kryształków, nawet przy zastosowaniu najwyższych ciśnień, powstaje układ niejednorodny, a ta cecha, jak wiadomo „od wieków”, może modyfikować w sposób szczególny właśnie przewodnictwo elektryczne. Oczywiście doktorant zdaje sobie sprawę z tego faktu i dlatego przy analizie swoich danych doświadczalnych, jako układ odniesienia, traktuje on dane doświadczalne uzyskane dla monokryształów KDP, jako wzorcowych przewodników protonowych. Jest jednak tutaj istotna, moim zdaniem, niekonsekwencja polegająca na tym, że układem odniesienia powinny być tutaj raczej pastylki uformowane ze sproszkowanego KDP. Mając dane doświadczalne równocześnie dla monokryształów i sproszkowanych monokryształów, miałby doktorant (a również i czytelnik tej rozprawy) pogląd na modyfikacje własności elektrycznych, jakie wprowadza zmiana stanu fizycznego próbki z krystalicznego na proszkowy.

Własności elektryczne otrzymanych związków organicznych zostały zarejestrowane jako widma impedancyjne w szerokim zakresie częstotliwości: od 1/10 herca do 10 megaherców. Podstawową dla tej pracy wielkość fizyczną, a mianowicie przewodnictwo stałoprądowe próbki, wyznaczono na podstawie wartości oporu omowego uzyskanego z ekstrapolacji półokręgu Nyquista odpowiadającego najwyższym częstotliwościom pola mierzącego i tę procedurę nazywa autor podstawowym założeniem spektroskopii impedancyjnej, bez odnośnika do literatury. Jeżeli widmo impedancyjne w płaszczyźnie zespolonej ma postać jednego półokręgu, to inaczej być nie może niż podaje powyższa procedura, ale jeżeli widmo jest bardziej złożone, składa się z dwóch, trzech lub więcej półokręgów, to można tutaj mieć wątpliwości.

Analiza widma impedancyjnego pokazała, że przewodnictwo stałoprądowe badanych związków wykazuje zależność od temperatury typu Arrheniusa, jest więc aktywowane termicznie, przy czym energia aktywacji tego przewodnictwa jest w większości przypadków proporcjonalna do długości molekuly donora protonu, tj. do liczby grup CH_2 łączącej grupy karboksylowe w kwasach dikarboksylowych. Jest to zależność ważna, bowiem wskazuje ona na to, że wyznaczone przewodnictwo elektryczne na sensowny związek z budową chemiczną badanych kompleksów z wiązaniem wodorowym.

Istotnym wynikiem badań było stwierdzenie istnienia pewnych typów uniwersalności w częstotliwościowym zachowaniu się przewodnictwa elektrycznego badanych przewodników protonowych. Uniwersalność ta, zapostulowana przez Klausa Funke z Uniwersytetu w Münster (Niemcy) dla jonowych struktur nieuporządkowanych, znalazła tutaj swoje zastosowanie również dla struktur z wiązaniem wodorowym. Godnym podkreślenia jest tutaj fakt potwierdzenia tego typu zachowania badanych kompleksów również w

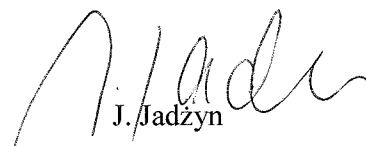
izotermicznym procesie zmian ciśnienia wywieranego na próbki. Ten ciąg badań termodynamicznych, a więc izobaryczna zmiana temperatury próbek oraz izotermiczna zmiana ciśnienia wywieranego na te próbki wskazały dość jednoznacznie na przeskokowy charakter przewodnictwa protonowego w badanych materiałach. Jest to moim zdaniem najważniejszy rezultat recenzowanej rozprawy doktorskiej. Interesujące tutaj były również uzupełniające badania jednego z kompleksów wykonane metodą jądrowego rezonansu magnetycznego.

Z przeprowadzonych badań wynikła również ważna propozycja polegająca na wytypowaniu konkretnej grupy materiałów spośród badanego zestawu różnych związków, mianowicie kompleksów imidazoli z kwasem malonowym, do ewentualnego ich zastosowania jako najbardziej obiecujących materiałów z przewodnictwem protonowym.

Końcowa moja uwaga dotyczy braku udokumentowanej informacji o stanie dielektrycznym badanych próbek w stosowanym zakresie częstotliwości. Informacje te są zawarte w danych doświadczalnych rejestrowanych przez doktoranta jako widmo impedancyjne układu, które po odpowiedniej transformacji mogą być przedstawione jako widma dielektryczne. Problem jest ważny przy omawianiu częstotliwościowej zależności przewodnictwa, które w ogólnym przypadku może być sumą przewodnictwa jonowego (protonowego) i efektu wynikającego z relaksacji dipolowej w układzie. Z tym ostatnim efektem związany jest tzw. prąd przesunięcia.

Rozprawa jest zredagowana na ogół starannie, a liczba błędów językowych i użytych żargonów jest stosunkowo nieduża.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Pawła Ławniczaka pt „Przewodnictwo elektryczne wybranych elektrolitów stałych z molekułami heterocyklicznymi” zawiera ważne nowe informacje o protonowych przewodnikach organicznych i spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie autora tej pracy do publicznej obrony.



J. Jadzyn