

dr hab. Dariusz Kajewski, prof. UŚ
Instytut Fizyki
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1
41-500 Chorzów
dariusz.kajewski@us.edu.pl

Chorzów, 22.08.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej

Magistra Michała Chańskiego

z Wydziału Chemii
Uniwersytetu Wrocławskiego

pt. „*Struktura i charakterystyka halogenoantymonianów(III)
i halogenobizmutanów(III) triazoliowych*

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska magistra Michała Chańskiego, której promotorem jest dr hab. Anna Piecha-Bisiorek prof. UW, a promotorem pomocniczym dr Przemysław Szklarz, została przygotowana w Zespole Ferroelektryków i Półprzewodników Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów, wniosków i bibliografii zawierającej 139 pozycji.

Temat rozprawy zgodnie z jej tytułem stanowią badania struktury, morfologii oraz wybranych właściwości fizycznych materiałów hybrydowych, organiczno-nieorganicznych, bazujących na połączeniach halogenków metali trójwartościowych z aminami.

Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne są produktem uzyskiwanym poprzez połączenie organicznych i nieorganicznych związków chemicznych. Te struktury stanowią coraz większy udział wśród wszystkich materiałów użytkowych, przede wszystkim ze względu na ich charakterystyczne właściwości oraz efektywność procesu wytwarzania, co wpływa na obniżenie kosztów produkcji. Wyróżniającą cechą tego rodzaju materiałów jest ich precyzyjnie określona struktura molekularna, istotnie różniąca się od właściwości poszczególnych składników, z których zostały stworzone. Właściwości materiałów hybrydowych wynikają z jednej strony z komponentów wyjściowych, a z drugiej strony, dzięki swojej specyficznej budowie, tworzą one nową jakość materiału, decydującą o charakterystyce całego układu.

Kompozycje hybrydowe wykazują nowoczesne i wyjątkowe właściwości, które można z góry określić przed samym procesem syntezy tych materiałów. Zależnie od rodzaju wiązania pomiędzy fragmentem organicznym a nieorganicznym, węglowym lub polimerowym, możemy wyróżnić dwie główne klasy układów hybrydowych. Pierwsza klasa obejmuje układy, w których jednostki organiczne oraz nieorganiczne oddziałują za pośrednictwem wiązań wodorowych, jonowych, koordynacyjnych lub sił van der Waalsa. Do drugiej klasy materiałów hybrydowych zaliczane są te substancje, w których jednostki są połączone za pomocą wiązań kowalencyjnych.

Materiały hybrydowe ze względu na unikalne właściwości fizyczne stanowią przedmiot intensywnych badań, zarówno ze względów naukowych, jak i zastosowań praktycznych. Na szczególną

uwagę zasługują materiały hybrydowe, w których występują właściwości ferroelektryczne, tzn. takie, w których występuje polaryzacja spontaniczna, której wartość można zmienić za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego, lub materiały, w których występuje silny efekt fotoelektryczny mogący zostać wykorzystany do tworzenia nowoczesnych ogniw fotowoltaicznych.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej magistra Michała Chańskiego jest podgrupa materiałów hybrydowych zaliczanych do układów molekularno-jonowych z grupy halobizmutanów(III) i haloantymonianów(III). W przeciwieństwie do materiałów hybrydowych otrzymywanych na bazie ołowiu, charakteryzować się mają wyższą stabilnością termiczną, mają być mniej wrażliwe na czynniki zewnętrzne oraz wykazywać ogromne różnicowanie w budowie części nieorganicznej. Materiały te analizowane są również pod kątem wydajności fotokonwersji, mając stanowić ekologiczną alternatywę do pozyskiwania energii elektrycznej.

W rozdziale pierwszym pracy, autor przedstawia różnorodność strukturalną w grupie halobizmutanów(III) i haloantymonianów(III), bazując na danych literaturowych. Autor omawia ponad 50 (sic!) form połączeń oktaedrów pod kątem strukturalnym. Natomiast w drugiej części rozdziału magister Chański omawia ferroelektryczność w tej samej grupie materiałów, w szczególności na przykładzie dwóch związków z kationem N,N'-dimetylo-1,3-diaminopropanowym bazując na wynikach dwóch prac.

Bardzo krótkim rozdziale drugim autor przedstawia cel przedłożonej dysertacji.

Obszerny rozdział trzeci to część eksperymentalna pracy. Na początku rozdziału, mgr Chański przedstawia metody badawcze wykorzystywane podczas prowadzenia badań. W części tej nie przedstawiono jednak metody analizy składu otrzymanych i omawianych w dalszej części pracy, materiałów. Jednocześnie autor opisując metodę badań spektroskopii dielektrycznej podaje błąd wyznaczania wartości bezwzględnej części rzeczywistej i urojonej zespolonej przenikalności elektrycznej (odpowiednio 5 i 10%) nie podając metody wyznaczenia lub oszacowania tych wartości niepewności pomiarowych (nie błędów!). Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że jest to jedyne miejsce, w którym autor wspomina o jakimkolwiek błędzie pomiarowym.

W pierwszym podrozdziale rozdziału trzeciego, autor omawia właściwości związku $(C_2N_3H_4)_3[SbBr_6]$ skrótowo opisanym jako (TBA). Autor przeprowadza badania strukturalne, analizę termiczną metodą DSC, dzięki czemu określa temperatury przejść fazowych oraz metodą DTA i TGA określając zakres temperatury w którym związek ten jest stabilny i nie ulega rozkładowi. Autor przeprowadza także udokładnianie bardzo skomplikowanej struktury krystalicznej. Badania generacji drugiej harmonicznej potwierdziły wyniki udokładniania struktury odnośnie występowania lub braku środka symetrii w danej fazie. Przeprowadzono także badania spektroskopii dielektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości oraz temperatury. Autor przeprowadził próbę dopasowania wyników równaniem Cole'a-Cole'a. Z rysunków 3.1.12 i 3.1.13 wynika jednak, że dopasowanie to nie jest w pełni uzasadnione zarówno w zakresie niskich jak i wysokich częstotliwości. Autor nie podaje także metody z jaką przeprowadził te dopasowania. Nie zmienia to jednak faktu słusznie omawianej i interesującej relaksacji dielektrycznej występującej w tym materiale. Nasuwa się pytanie co może być przyczyną występowania tej relaksacji oraz co jest przyczyną braku zgodności przyjętego modelu do dopasowania z danymi eksperymentalnymi. W tym samym podrozdziale zaprezentowano wyniki badań pętli histerezy ferroelektrycznej. Otrzymane pętle co prawda nie są nasycone, jednak są wystarczającym dowodem na istnienie ferroelektryczności. Badany materiał (TBA) wykazuje dość niską polaryzację spontaniczną, rzędu $0.04 \mu C/cm^2$. Autor, w dyskusji wyników omawianego rozdziału, słusznie uzasadnia brak możliwości uzyskania nasyconej pętli histerezy, tłumacząc go występowaniem defektów i przewodnictwa elektrycznego. Na uwagę zasługuje fakt przeprowadzenia obliczeń teoretycznych, metodą ab initio, wartości polaryzacji spontanicznej. W kolejnym podrozdziale autor prowadzi dyskusję wyników otrzymanych dla materiału (TBA) kładąc szczególny nacisk na mechanizm przejść fazowych w porównaniu do dwóch innych związków z tym samym typem połączeń R_3MX_6 .

W kolejnym podrozdziale (III.2.) autor pracy omawia związki z grupy bromoantymonianów(III) 1,2,4-traizoliowych z nieodwracalną przeminą fazową ($(C_2N_3H_4)_3[SbBr_5][Br]$ oznaczony jako TBA2 oraz $(C_2N_3H_4)_3[SbBr_6] \cdot (C_2N_3H_4)[Br] \cdot H_2O$ oznaczony jako TBA3)). Autor przedstawia proces syntezy związków oraz analizę składu – ponownie nie podając metody wykonania tej analizy. Autor przeprowadził

badania TGA-DTA oraz badania strukturalne, udokładniając strukturę otrzymanych materiałów. Ponownie na uwagę zasługuje fakt wykonania tego zadania dla tak skomplikowanych strukturalnie związków. Spektroskopia dielektryczna wykonana została jedynie dla związku TBA2. Badania te wykazały także występowanie anomalii dielektrycznych oraz relaksacji dielektrycznej podobnej w swoim charakterze do tej obserwowanej w TBA. Podobnych badań nie przeprowadzono dla TBA3 ze względu, jak tłumaczy to autor, na nietrwałość otrzymanego materiału na skutek silnej deformacji podczas przemiany nieodwracalnej. Godne odnotowania jest także znalezienie kolejnego problemu do rozwiązania – tj. zbadania przemian fazowych w TBA3 ujawniających się dopiero po pozbyciu się ze związku cząsteczek wody.

W podrozdziale III.3. przedstawiono syntezę, analizę termiczną oraz wyniki badań strukturalnych, otrzymanych dla kryształu $(C_2N_3H_4)_3[Sb_2Br_3]$ (TBA4). W dyskusji wyników autor pracy wskazuje na brak występowania ferroelektryczności w tym związku jak i przemian fazowych. Niestety nie argumentuje tego w oparciu o wyniki badań – wystarczyło zwrócić uwagę czytelnika na fakt, że grupa przestrzenna $P2_1/n$ posiada środek symetrii, co zamykało by całą dyskusję na temat braku ferroelektryczności tego związku.

Podrozdział III.4. poświęcony jest dwóm związkom syntetyzowanym przez doktoranta, z grupy chlorobizmutanów(III) 1,2,4-triazoliowych. Dla pierwszego z nich $[NH_4](C_2N_3H_4)_3[BiCl_6][Cl]$ oznaczonego w pracy jako (TCBA), przedstawiono wyniki analizy termicznej metodą DSC oraz DTA-TGA, wyniki badań dylatometrycznych, badań strukturalnych wraz z udokładnieniem struktury a także badania spektroskopii dielektrycznej. Powstaje pytanie dlaczego akurat dla tego związku przeprowadzono badania dylatometryczne i wzdłuż jakich kierunków krystalograficznych przeprowadzono to badanie? Drugi związek $(C_2N_3H_4)_2[BiCl_5]$ oznaczony jako (TBC) przepadano jedynie pod kątem struktury krystalicznej i przeprowadzono jej udokładnienie.

Ostatni, czwarty, rozdział pracy to krótkie podsumowanie wyników prezentowanych w dysertacji mgr. Michała Chańskiego oraz najważniejsze wnioski płynące z pracy.

Bezsprzecznym i godnym odnotowania jest fakt samodzielnej syntezy badanych związków i otrzymania przez doktoranta nowych związków hybrydowych. Doktorant zaproponował także mechanizm indukowania ferroelektryczności w związku oznaczanym w pracy jako (TBA). Prowadził także obszerną analizę wyników strukturalnych bazując na porównaniach z innymi związkami, analogicznymi do badanych, poszukując potencjalnych przyczyn występowania bądź też braku właściwości ferroelektrycznych.

Trochę zbyt odważnym wydaje się być wniosek odnośnie materiałów oznaczanych jako TBA2 i TBA3 dotyczący ich właściwości ferroelektrycznych. Doktorant nie zaprezentował ostatecznego dowodu na występowanie tych właściwości w postaci pętli histerezy ferroelektrycznej. Nasuwa się więc pytanie czy odwracalne anomalie w przepływie ciepła obserwowane dla obu związków oraz dodatkowo anomalie dielektryczne obserwowane dla związku TBA2 są wystarczające i uprawniające do stwierdzenia występowania ferroelektryczności w tych dwóch materiałach?

Od strony redakcyjnej praca jest poprawnie skonstruowana i logiczna. Da się zauważyć, iż autor położył duży nacisk na badania strukturalne otrzymanych materiałów. W pracy zachowano równowagę między częścią teoretyczną i częścią doświadczalną, jednak nasuwa się pytanie czy faktycznie w części teoretycznej koniecznym było analizowanie wszystkich (ponad 50) form połączeń oktaedrów.

Autor nie uniknął kilku błędów językowych, jak na przykład na str. 29 używa sformułowania „w sieci krystalicznej” – powinno być raczej „w strukturze krystalicznej”, na str. 64 „pomiar stałych sieciowych” – powinno być raczej „pomiar parametrów struktury”, które na pewno nie są wartościami stałymi w funkcji temperatury.

Można także zauważyć pewne potknięcia podczas tworzenia rysunków, np. na rys. 3.1.2, 3.2.1 czy 3.41 brakuje opisu osi pionowej lub też opis tej osi może być enigmatyczny jak np. na rys. 3.2.12, gdzie oś opisano jako „HF” (domyślać się można, iż chodzi o skrót „heat flux”, jednak autor pracy nie porusza tego problemu w tekście). Przedstawiony na rysunku 3.1.1 dyfraktogram, jest jedynym dyfraktogramem w całej pracy i jak na dyfraktogram, przedstawiony w dość niekonwencjonalny sposób w połączeniu z teoretycznym dyfraktogramem wynikającym z udokładnienia struktury z odwróconą skalą intensywności. Zwyczajowo oba dyfraktogramy, teoretyczne i doświadczalne, przedstawia się

przy użyciu tej samej osi pionowej, przedstawiając jednocześnie różnicę między eksperymentem a dopasowaniem. Na rys. 3.2.8 doktorant opisał osie pionowe jako „stała sieciowa ...” pokazując zmiany temperaturowe tych parametrów, co pozostaje w oczywistej sprzeczności z ich „stałością”.

Należy stwierdzić, że autor rozprawy wykazał się dużą wiedzą z zakresu krystalografii oraz przeprowadził bardzo dobrą analizą porównawczą badanych związków z już istniejącymi w literaturze danymi. Sądzę, że ważnym osiągnięciem doktoranta jest opanowanie metodyki otrzymywania badanych materiałów, co otwiera mu drogę do otrzymywania wielu nowych materiałów o interesujących właściwościach fizycznych.

Tematykę badań uważam za wartą kontynuacji, mam na myśli rozszerzenie zakresu badań otrzymanych związków, które nie zostały przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej mgr Chańskiego.

Doktorant jest współautorem czterech opublikowanych prac naukowych (Polychedron, 2014 i 2018, Chemistry of Materials, 2011, oraz Journal of Physical Chemistry Letters, 2023) z czego w dwóch z nich jest pierwszym autorem i dotyczą one tematyki rozprawy doktorskiej.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Michała Chańskiego pt. *„Struktura i charakterystyka halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) triazoliowych”* spełnia wymogi stawiane przez art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” i wnoszę o dopuszczenie jej autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

