

---

Prof. dr hab. Inż. Maria Gazda, prof. zw. PG  
Katedra Fizyki Ciała Stałego  
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej  
Politechnika Gdańska

### **Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Wójcika**

pt. „Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne tlenku ceru domieszkowanego prazeodymem i gadolinem”

Rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Wójcika jest poświęcona strukturze i wybranym właściwościom tlenku ceru domieszkowanego jednocześnie prazeodymem i gadolinem. Prezentowana praca powstała w Zakładzie Joniki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej i należy do jednego z ważnych nurtów badań prowadzonych w wielu ośrodkach, których celem wspólnym jest poznanie i opracowanie materiałów przewodzących jonowo oraz jonowo i elektronowo nadających się do praktycznych zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych.

W pracy przedstawiono charakterystykę strukturalną, oraz wyniki badań właściwości materiałów tlenkowych z grupy o wzorze nominalnym  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-d}$ , przy czym  $x$  zmieniał się od 0 do 0,4 a w części badań do 0,6. Warto zauważyć, że tlenek ceru i domieszkowany tlenek ceru są bardzo ciekawymi materiałami zarówno jako przedmiot badań podstawowych jak i jako materiał funkcjonalny mogący pełnić rolę elektrolitu, elektrody, katalizatora, i wiele innych. Zatem, praca podjęta i przeprowadzona przez mgr. inż. Macieja Wójcika należy do ważnego nurtu badań i wyniki otrzymane dzięki tej pracy z pewnością przyczynią się zarówno do poszerzenia i pogłębienia wiedzy o tlenku ceru jak i do osiągnięcia celów praktycznych.

Przedstawiona praca jest bardzo obszerna (201 stron) i składa się z ośmiu rozdziałów uzupełnionych spisem literatury i streszczeniem. Rozdział 1 stanowi wstęp i definiuje cel pracy, rozdział 2 przedstawia ogólną charakterystykę materiałów o mieszanym jonowo-elektronowym przewodnictwie elektrycznym natomiast rozdział 3 zawiera opis właściwości tlenku ceru i domieszkowanego tlenku ceru oraz przytacza dotychczasowe wyniki badań materiałów tego typu. Podstawy i opis metod doświadczalnych stosowanych przez Autora znajdują się w rozdziale czwartym, natomiast rozdział piąty opisuje wytwarzanie próbek oraz procedury wykonywania poszczególnych rodzajów pomiarów oraz opracowania danych. Warto zauważyć, że mgr inż. M. Wójcik w ramach pracy, z powodzeniem zastosował trzy metody wytwarzania tlenków oraz takie metody badawcze jak m.in. dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia

impedancyjna i pomiar liczb przenoszenia. Wyniki doświadczalne oraz ich dyskusja zawarte są w rozdziałach 6 i 7, natomiast podsumowanie wyników zostało umieszczone w rozdziale ósmym. Bibliografia cytowana w pracy zawiera 99 pozycji, z czego jedna [78] jest pracą magisterską pana Wójcika, natomiast cztery [ 77, 89, 90 i 99] to pozycje, których jest on współautorem. Warto podkreślić, że pozycja 77 to praca opublikowana w czasopiśmie o wysokim wskaźniku oddziaływania (5-letni IF = 3,168), natomiast praca 99 jest w trakcie recenzowania w Solid State Ionics.

Jako główny cel Autor przyjął zbadanie właściwości elektrycznych i strukturalnych związków o ogólnym wzorze  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-d}$ , w którym jony ceru były częściowo zastępowane jonami prazeodymu *Pr* i gadolinu *Gd*. Cel jest sformułowany bardzo ogólnie i jego realizacja wymagała stawiania i osiągania celów pośrednich, jak na przykład wybranie i zoptymalizowanie metody wytwarzania jednofazowych materiałów lub zbadanie przewodnictwa wewnątrz- i międzyziarnowego, określenie parametrów opisujących przewodnictwo jonowe i elektronowe badanych materiałów i inne.

Część teoretyczna pracy jest przygotowana dobrze i zawiera wszystkie niezbędne informacje ale jest w niej co najmniej kilka skrótów myślowych, z których większość to drobiazgi, jednak jeden uważam za zbyt duży. Na str. 65 Autor pisze „W zjawisku polaryzacji dielektrycznej *P* rozróżnia się dwa główne procesy - przesunięcie chmur elektronowych względem jąder atomowych (polaryzacja elektronowa) oraz orientacja dipoli atomowych (polaryzacja dipolowa).” Owszem, rozróżnia się dwa typy zależności polaryzowalności/przenikalności elektrycznej od częstotliwości ale „głównych procesów” jest więcej niż pisze Autor.

### **Ocena merytorycznej zawartości pracy**

Rozprawa doktorska pana mgr. inż. Macieja Wójcika zawiera ciekawe wyniki badań przeprowadzonych na serii próbek wytworzonych przez Autora. Część pracy opisująca wytworzone próbki oraz wyniki ich badań strukturalnych mieści się na 20-tu stronach, ale opisuje bardzo duży wkład pracy. Prawie wszystkie próbki zostały zbadane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w zakresie od temperatury pokojowej do 850<sup>0</sup>C, pomiar odbywał się i przy grzaniu, i przy chłodzeniu co około 50<sup>0</sup>C a otrzymane wyniki przeanalizowano metodą Rietvelda. Otrzymane wyniki umożliwiły wyznaczenie i przeanalizowanie zależności parametru komórki elementarnej od temperatury we wszystkich badanych tlenkach. Autor zaobserwował wzrost parametru komórki elementarnej wraz ze wzrostem temperatury a zmianę kąta nachylenia prostej zinterpretował zmianą stopnia utlenienia prazeodymu +4 na +3 powyżej 550 °C. W odniesieniu do tej grupy wyników mam dwa pytania:

Czy widoczne na rysunkach 6.6, 6.8, 6.9 i, w niewielkim stopniu, 6.10 odchylenia pomiędzy wartościami parametru komórki wyznaczonemu dla ogrzewania i chłodzenia wynikają ze zbyt szybkiego grzania w zakresie temperatur poniżej około 350<sup>0</sup>C, czy też przyczyna jest inna? W pracy nie znalazłam komentarza dotyczącego tych odchyłeń.



Jak Autor sam zauważył, parametr komórki elementarnej próbki o  $x=0,2$  odbiega od pozostałych. Czy Autor próbował wytworzyć próbki o  $x=0,22$  lub  $0,18$  aby sprawdzić, czy to „minimum” ma w ogóle jakikolwiek związek z zawartością gadolinu?

Wszystkie analizowane w ramach pracy materiały tlenkowe zostały zbadane pod względem mikrostruktury. Główną metodą badania mikrostruktury była skaningowa mikroskopia elektronowa oraz pośrednio wykorzystano w tym celu analizę rentgenowską. Na podstawie wyników Autor wyznaczył średnie wielkości odpowiednio ziaren i krystalitów. Ta część wyników oraz ich opis wymaga pewnych dodatkowych wyjaśnień:

Autor wyznaczał średni rozmiar ziarna „poprzez zmierzenie średnicy 10 wybranych ziaren dla każdej z próbek”. Czy w przypadku próbek odpowiadającym rys. 6.17, 6.18, 6.23 i 6.24, na których widać ziarna bardzo małe i znacznie od nich większe, 10 to nie zdecydowanie za mało? Nawet duże odchylenie (Tab. 6.1) nie oddaje istoty zagadnienia. Być może lepiej byłoby podać dla tych próbek zakres zmienności ziaren a nie wartość średnią.

W opisie szacowania wielkości krystalitów na podstawie poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych (str. 108) odczuwalny jest brak jednostek. Na przykład, jakie jednostki mają parametry  $LX$ ,  $LY$ ,  $Y_i$ ? Zakładam również, że Autor do wzoru 6.1 wstawiał prawidłową długość fali, a nie, jak napisał,  $1,540593$  nm.

Poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych pozwala ocenić stan naprężeń, ale wielkość, którą się otrzymuje w % to odkształcenie względne i tak to powinno być zapisane w opisie tabeli. Wyznaczenie naprężeń wymaga znajomości modułów sprężystości.

Nie rozumiem oznaczenia [100%] w Tab. 6.2. Zakładam, że odkształcenie w próbkach wytworzonych metodami COP i SCP wynosi około 0,2% a nie 20% (to drugie jest raczej niemożliwe).

Nie rozumiem również zdania „Na potrzeby pomiarów wykonanych w tej pracy jako wzorce wykorzystano krzem  $Si$  lub związek  $LaB_6$ .” Oba wzorce dają nieco różne wyniki. Co tutaj oznacza „lub”?

Ostatnia wątpliwość wiąże się z wynikami dotyczącymi próbki otrzymanej metodą syntezy w stanie stałym. Autor słusznie stwierdził, że metoda Scherrera zawodzi dla krystalitów powyżej  $2 \mu m$ , jednak nie zauważył, że jeśli średnia wielkość krystalitu z analizy Scherrera wynosi około  $4500$  nm a analiza SEM pokazuje średnią wielkość ziarna, składającego się z wielu krystalitów jako  $820$  nm, to wymaga to jednak komentarza - przy takim rozmiarze ziarna analiza Scherrera powinna dać sensowne rozmiary krystalitów.

Bardzo ważną część rozprawy doktorskiej pana Wójcika stanowią badania właściwości elektrycznych badanych materiałów. Szczególnie interesujące są wyniki pomiaru liczb przenoszenia (rys. 7.17). Ciekawą obserwacją jest to, że już niewielka zawartość gadolinu w tlenku ceru domieszkowanym prazeodymem powoduje bardzo duży wzrost składowej jonowej przewodnictwa. W tym miejscu chciałabym się upewnić, że w zdaniu „Co również znaczące, wartości te nie pozostają w miarę stałe w szerokim zakresie temperaturowym  $850 - 450$  °C dla składów  $0,10 \leq x \leq 0,20$  – dla domieszkowania  $x=0,30$  i  $x=0,40$  widać już wyraźny spadek jonowych liczb przenoszenia wraz z temperaturą.” Autor

zamierzał napisać „pozostają w miarę stałe” zamiast „nie pozostają” oraz „wzrost” zamiast „spadek” lub zamiast „wraz z temperaturą” – „wraz ze spadkiem temperatury”.

Również bardzo ciekawe i ważne są wyniki analizy widm impedancyjnych. We wszystkich próbkach w zakresie temperatur do około 300°C udało się rozdzielić przewodność obszarów wewnątrz- i międzyziarnowych. Na podstawie otrzymanych wyników Autor postawił ciekawą hipotezę istnienia dwóch różnych faz w obszarach międzyziarnowych. Hipoteza ta znalazła potwierdzenie dzięki analizie innych parametrów wyznaczonych na podstawie otrzymanych widm impedancyjnych, a w szczególności częstotliwości relaksacji dielektrycznej i tzw. częstotliwości onset. Wyznaczone wartości tej częstotliwości, jako odpowiadające częstotliwości przeskoaku nośników ładunku, Autor wykorzystał do obliczenia koncentracji aktywnych jonowych nośników ładunku w badanych tlenkach. Uważam, że ta część analizy właściwości elektrycznych jest szczególnie warta podkreślenia, jako udana próba wydobycia możliwie informacji o materiale z danych pomiarowych.

Ostatnia część pracy jest poświęcona analizie wpływu mikrostruktury (metody syntezy) oraz ciśnienia parcjalnego tlenu na właściwości jednej z badanych próbek. Mgr inż. M. Wójcik słusznie do tej szczegółowej analizy wybrał próbkę o  $x = 0,1$ . Autor stwierdził, że zawartość tlenu słabo wpływa na przewodność elektryczną ziaren krystalicznych. Z kolei, wpływ zawartości tlenu na przewodnictwo granic międzyziarnowych związków domieszkowanych prazeodymem jest znaczący, ale wpływ ten zależy od metody wytworzenia próbek. Analiza uzyskanych danych pozwoliła postawić hipotezę wiążącą wpływ tlenu na przewodność granic międzyziarnowych jako związaną z migracją prazeodymu do granic ziaren. Hipoteza ta została dodatkowo poparta wynikami badań metodą dyfrakcji neutronowej tlenku ceru zawierającego 30% prazeodymu.

Podsumowując tę część recenzji, zawartość merytoryczna pracy jest bardzo ciekawa i wnosi wartościowy wkład do wiedzy dotyczącej domieszkowanego tlenku ceru.

### **Ocena formalnych stron pracy**

Praca jest napisana przeważnie dobrze i jeśli nie w 100% precyzyjnie i prawidłowo, to zazwyczaj czytelnik jest w stanie się domyśleć „co Autor miał na myśli”. Niemniej jednak, obowiązkiem recenzenta jest zwrócić uwagę na różnego rodzaju nieścisłości, a w tym te związane z językiem polskim.

- 1) Sądzę, że należy unikać, szczególnie w słowie pisanym, używania słowa „czy” w charakterze spójnika lub/i. Autor 14-krotnie użył „czy” , a w tym 13-krotnie zamiast bardziej odpowiedniego spójnika natomiast tylko raz w charakterze partykuły.
- 2) Sformułowanie „rozpuszczalna metoda spaleniowa” nie jest najlepsze, szczególnie że metoda się raczej nie rozpuszcza. Może lepiej by było: metoda spaleniowa w roztworze (?) lub rozpuszczalnikowa metoda spaleniowa (?);
- 3) Kilka innych językowych lapsusów: „w 1M roztworze wody destylowanej”(str. 83), „wolno pływające jony” (str. 84), „gradient ciśnienia parcjalnego tlenu, nie odbiegający w zbyt dużym stopniu od ciśnienia atmosferycznego” (str. 120),

„oporność granic ziaren jest zazwyczaj znacząco wyższa od przewodności ziaren krystalicznych” (str. 140),

- 4) Na niektórych rysunkach (np. 7.22, 7.44) linie wprowadzają mylącą informację, a szczególnie fałszywe ekstrema (tak jest często, chociaż nie zawsze, w przypadku stosowania B-spline w Originie),
- 5) Nie zawsze precyzyjne użycie sformułowania „w funkcji czegoś”. Na przykład, użycie w wielu podpisach pod rysunkami „w funkcji składu” zamieniłabym na „w funkcji zawartości gadolinu”, lub „w funkcji x”, „w funkcji atmosfery” na „w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu” a w „funkcji metody syntezy” na najlepiej sformułowanie bez użycia słowa „funkcja”,
- 6) Autor nie zawsze prawidłowo używał słów „energia aktywacji”. Energia aktywacji charakteryzuje proces, w związku z tym lepiej jest pisać energia aktywacji przewodnictwa a nie energia aktywacji dla przewodnictwa. Z pewnością także „energia aktywacji dla częstotliwości” (np. str. 195 i inne) nie jest najlepszym sformułowaniem.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. inż. Macieja Wójcika przedstawia ciekawe, nowe i wartościowe wyniki. Cel pracy został osiągnięty, a wymienione drobne i nieliczne niedociągnięcia są głównie natury formalnej lub językowej i nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr. inż. Macieja Wójcika z nadmiarem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

M. Gardy