
Prof. dr hab. Inż. Maria Gazda,
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Jana Jamroza

Pt. „Badanie korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi związków układu podwójnego $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Pr, Nd) o strukturze romboedrycznej”

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska mgr. inż. Jana Jamroza jest poświęcona tlenkom $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Pr, Nd) należącym do grupy przewodników jonów tlenu. Jan Jamroz przygotował rozprawę doktorską pod opieką promotora dr. hab. inż. Wojciecha Wróbla w Zakładzie Joniki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Praca przedstawia bardzo ciekawe wyniki badań należących do jednego z ważnych nurtów prowadzonych w tym Zakładzie. W pracy przedstawiono i przedyskutowano właściwości strukturalne, elektryczne oraz termiczne badanych tlenków. Dzięki wszechstronnym badaniom obejmującym także metody modelowania przewodności elektrycznej scharakteryzowano wpływ Pr lub Nd na właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków. Ciekawym i ważnym wynikiem pracy jest postawienie i rozwinięcie hipotezy o aktywowaniu się dodatkowej ścieżki przewodnictwa jonowego poprzez międzywęzłowe położenia tlenowe O(4).

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Praca ma typowy układ, składa się z dziewięciu rozdziałów. Rozdziały pierwszy i drugi obejmują odpowiednio wprowadzenie i przegląd literaturowy. Na końcu rozdziału drugiego autor sformułował cele oraz postawił tezę pracy. Wytwarzanie próbek oraz techniki pomiarowe wykorzystane w pracy umieszczone są w rozdziale 3. Rozdziały 4, 5, 6 i 7 zawierają odpowiednio (4) wyniki dotyczące podstawowych właściwości strukturalnych, (5) wyniki badania właściwości elektrycznych, (6) wyniki związanych z przemianą fazową $\beta_2 - \beta_1$ oraz (7) wyniki badania wpływu długoterminowego wygrzewania w atmosferach o różnym ciśnieniu parcjalnemu tlenu na właściwości elektryczne i strukturalne. W rozdziale ósmym znajduje się podsumowanie i dyskusja wyników. Rozdział dziewiąty zawiera bibliografię. W dalszej części zamieszczono również listę publikacji, wystąpień i wyjazdów zagranicznych autora. Spis literatury obejmuje 110 pozycji. Wśród odnośników nie ma pracy mgr. inż. Jana Jamroza, bez wątpienia dlatego, że jego praca obejmująca dużą część zagadnień opisanych w rozprawie, tzn. J. Jamroz, M. Malys, F. Krok, J. Maier, A. Kyriacou, S.J. Ahmed, I. Abrahams, W. Wrobel, *Solid State Ionics*. **348** (2020) 115284 „*The influence of defect structure changes at phase transition on electrical properties in the $\text{Bi}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ oxide ion conductor*” została opublikowana po wydrukowaniu rozprawy.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Przeegląd literaturowy opracowany przez Jana Jamroza obejmuje wszystkie zagadnienia niezbędne do opisanie i zrozumienia właściwości badanych przez niego materiałów oraz zjawisk. Przegląd jest wyczerpujący i dotyczy zagadnień dotyczących przewodnictwa jonowego w ciałach stałych (rozdział

2.1) oraz zagadnień obejmujących charakterystykę przewodników jonów tlenu bazujących na tlenku bizmutu Bi_2O_3 . Przegląd literaturowy został przygotowany w oparciu o 110 pozycji. Źródła literaturowe, za wyjątkiem sześciu pozycji w języku polskim, obejmują materiały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Literatura została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i zawiera pozycje pochodzące z okresu od połowy XX-go wieku do 2020 roku.

3.2 Cel pracy

Jako główny cel pracy doktorskiej Autor przyjął określenie mechanizmów przewodnictwa jonowego tlenków $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) o strukturze romboedrycznej. Ponieważ tak postawiony cel jest bardzo ogólny, autor sformułował także cele szczegółowe. W szczególności, obejmowały one znalezienie wpływu otoczenia kationów bizmutu, prazeodymu i neodymu na właściwości strukturalne i elektryczne, zbadanie struktury defektów podsieci tlenu w szerokim zakresie temperatur oraz zbadanie wpływu długotrwałego wygrzewania w wysokich temperaturach oraz przy zmiennym ciśnieniu parcjalnemu tlenu na strukturę i przewodność elektryczną tlenków. Cel pracy jest ważny szczególnie ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauk fizycznych w obszarze joniki ciała stałego i został sformułowany w sposób jasny.

3.3 Zastosowane metody badawcze

Warto podkreślić, że w celu realizacji celów pracy Autor samodzielnie wytworzył oraz wszechstronnie scharakteryzował materiały tlenkowe $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Materiały zostały wytworzone metodą reakcji w fazie stałej, natomiast w celu ich charakteryzacji zostały zastosowane następujące metody badawcze:

1) Metody dyfrakcyjne:

Dyfraktometria rentgenowska w temperaturze pokojowej oraz w wysokiej temperaturze i dyfraktometria neutronowa. Dyfraktogramy były analizowane metodą Rietvelda.

2) Analiza termiczna:

Badania metodą różnicowej analizy termicznej połączonej z termograwimetrią (DTA/TG), które umożliwiły przeanalizowanie zjawisk związanych ze strukturalną przemianą fazową.

3) Spektroskopia impedancyjna:

Pomiary spektroskopii impedancyjnej przeprowadzone w różnych warunkach (w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości oraz w różnych atmosferach) pozwoliły na zrozumienie mechanizmów transportu jonowego a także na zbadanie stabilności przewodności podczas długoterminowego wygrzewania w ustalonej temperaturze.

4) Wyznaczanie liczb przenoszenia:

Autor zastosował zmodyfikowaną metodę pomiaru siły elektromotorycznej, dzięki czemu możliwe było wyznaczenie składowej jonowej i elektronowej przewodności całkowitej.

5) Modelowanie przewodności

Autor dogłębnie przeanalizował wyniki pomiarów zależności temperaturowej przewodności elektrycznej. W zakresie, w którym logarytm przewodności jest liniową funkcją odwrotności temperatury zastosował konwencjonalną relację Arrheniusa, natomiast w obszarze nieliniowości tej zależności zastosował bardziej rozbudowane modele, w szczególności tzw. model cube-root.

Stwierdzam, że metody badawcze zastosowane do realizacji celów pracy doktorskiej Jana Jamroza zostały wybrane i zastosowane prawidłowo.

3.3 Ocena wyników i omówienia wyników badań

Z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Jana Jamroza zawiera bardzo ciekawe wyniki, które, co ważne, zostały osiągnięte w efekcie bardzo szerokich, systematycznych i samodzielnych badań. Wyniki nie budzą wątpliwości, co więcej są precyzyjnie opisane i przeanalizowane. Za ważne, warte uwagi, wyniki uważam:

1. Rozwinięcie modelu struktury badanych tlenków $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej oraz w zakresie strukturalnej przemiany fazowej. W szczególności:
 - a) Uwzględnienie rozszczepienia położenia O_2 i O_3 tlenu;
 - b) Analiza lokalnego otoczenia kationów i struktury defektów w podsieci tlenowej;
 - c) Analiza zmian obsadzenia poszczególnych położenia tlenu (O_2 , O_3 i O_4) zachodzących w zakresie temperatur bliskim strukturalnej przemianie fazowej;
 - d) Opisanie wpływu bizmutu, prazeodymu i neodymu na strukturę tlenków.
2. Zbadanie właściwości termicznych, szczególnie w obszarze strukturalnej przemiany fazowej.
3. Wnikliwą analizę właściwości elektrycznych tlenków $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ w szerokim zakresie temperatur i w różnych atmosferach a w tym:
 - a) Wyznaczenie zależności temperaturowej przewodności i określenie energii aktywacji w zakresie temperatur, w którym spełniona jest zależność Arrheniusa;
 - b) Przeanalizowanie zależności temperaturowej przewodności i jej opis przy wykorzystaniu modelu cube-root w zakresie temperatur, w którym nie jest spełniona zależność Arrheniusa;
 - c) Wyznaczenie wartości liczb przenoszenia,
 - d) Przeanalizowanie transportu nośników ładunku pod kątem częstości prób przeskoku jonu, częstości relaksacji, przenikalności elektrycznej, koncentracji i zasięgu nie-losowego przeskoku ruchliwych jonów.
4. Zbadanie długoterminowej stabilności tlenków podczas ich wygrzewania w 650°C .

Wymienione powyżej wyniki są ważne ze względu i na badania podstawowe, i aplikacyjne, jednak za najważniejsze osiągnięcie i najciekawszy wynik pracy Jana Jamroza uważam wielostronne powiązanie właściwości strukturalnych z transportem jonowym. Głęboka analiza lokalnego otoczenia kationów, struktury defektów anionowych, rozmiaru obszaru van der Waalsa i obszaru fluorytowego pozwoliła mu na zaproponowanie modelu, a właściwie modeli transportu jonów tlenu w badanych tlenkach w szerokim zakresie temperatur. Co więcej, powyższa analiza pozwoliła także na wyjaśnienie wpływu kationów (bizmutu oraz domieszek Pr i Nd) na obserwowane właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków o strukturze romboedrycznej a także na zależność właściwości elektrycznych od temperatury. Warto podkreślić, że tak głęboka dyskusja wyników była możliwa dzięki zastosowaniu przez Jana Jamroza wzajemnie uzupełniających się metod badawczych, w tym metod obejmujących modelowanie.

Kolejnym, w pewnym sensie uzupełniającym wyniki badań podstawowych przedstawionych w rozprawie, efektem osiągniętym przez autora jest wniosek o naturze praktycznej. Jan Jamroz stwierdził, że wyniki badań pokazały, że związki układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O o strukturze romboedrycznej mają właściwości, które w przyszłości mogą umożliwić ich zastosowanie jako materiału elektrolitycznego w urządzeniach elektrochemicznych takich jak ogniwa paliwowe.

3.4 Uwagi, pytania

Autor rozprawy napisał pracę i sformułował wnioski z dużą precyzją, niemniej jednak, nasunęły mi się w trakcie lektury pewne uwagi, pytania lub wątpliwości.

- 1) Na str. 10, wzory 2.10 i 2.11 ilustrują zależność równowagowej koncentracji defektów samoistnych od temperatury. Zakładam, że zgodnie z opisem na str. 9 „Na zmianę entalpii swobodnej kryształu, spowodowaną powstaniem liczby n defektów (na przykład luk) w sieci krystalicznej zawierającej N atomów,...” wzory te dotyczą właśnie tego przykładu. Jeśli tak, to w mianownikach lewych stron obu wzorów powinno być $N+n$ a nie $N-n$, ponieważ w układzie złożonym z N atomów rozmieszczamy N atomów lub n luk wśród $N+n$ położenia. Ta drobna

nieścistość występuje w bardzo wielu podręcznikach i nie ma żadnego wpływu na wynik, ponieważ w obu wersjach przyjmuje się, że $n \ll N$.

- 2) Na str. 17, zdanie „*W przypadku halogenków srebra obserwuje się przemianę fazową I rodzaju, która dla AgCl i AgBr prowadzi do przejścia do fazy ciekłej.*” jest prawdopodobnie skrótem myślowym, ponieważ związki te pozostają w tej temperaturze ciałami stałymi.
- 3) Na str. 24, jest nie do końca prawdziwe zdanie, też niepotrzebny skrót myślowy bardzo często spotykany w literaturze: „*Wolny od zanieczyszczeń i domieszek ZrO₂ w temperaturze pokojowej krystalizuje w strukturze o jednoskośnej symetrii.*” Jest prawdą, że tlenek cyrkonu w temperaturze pokojowej ma strukturę jednoskośną ale krystalizuje w 2 715 °C w strukturze regularnej.
- 4) W rozdziale 3.1 brakuje informacji o orientacyjnej liczbie kulek używanych do mielenia (lub stosunku masy kulek do masy proszku).
- 5) W rozdziale 4.2, na str. 72, na rys. 4.6 pokazany jest kąt α pomiędzy wiązaniami Bi-O-Bi. Kąt ten jest kątem rozwartym, zgodnie z tabelą 4.4, gdzie wartości wynoszą 110-111°. To oznacza, że we wzorze 4.2 opisującym grubość bloku fluorytowego powinien być nie $\cos\alpha$ ale $-\cos\alpha$.
- 6) Na dole strony 72 trochę mnie zdziwił tekst objaśniający zmiany rozmiaru przy ściskaniu/rozciąganiu ciała stałego znajdujący się w nawiasie „*(efekt analogiczny do ściskania gumy)*” – wszystkie materiały oprócz materiałów auksetycznych tak się zachowują.
- 7) Na str. 84 autor analizuje relacje pomiędzy zawartością prazeodymu lub neodymu a wartością przewodności oraz energią aktywacji przewodnictwa. Jak najbardziej zgadzam się z wnioskami dotyczącymi rys. 5.3 a, b i c. Jednak, w przypadku danych pokazanych na rys. 5.3 d, które zostały opisane następująco: „*W obszarze niskotemperaturowym (Rysunek 5.3 b i d) natomiast można odnotować występowanie minimum wartości przewodności dla zawartości molowej domieszki $x = 0.275$.*” mówienie o minimum jest zbyt daleko posuniętym stwierdzeniem, ponieważ w przypadku próbek z neodymem zbadano tylko trzy składy. Przy 3 punktach trudno mówić o minimum lub maksimum.
- 8) Na str. 90 i 91 autor wprowadził element H-N, tzn. element modelujący zachowanie dielektryczne materiału, który umożliwia opis zależności przenikalności elektrycznej od częstotliwości funkcją Havriliaka-Negami. Funkcja została zapisana wzorem (5.1) i wielkości występujące we wzorze zostały wyjaśnione. Element H-N nie jest powszechnie znanym i stosowanym elementem, dlatego moim zdaniem, również symbol H_0 występujący na rys. 5.6 oraz w tab. 5.1 powinien być wyjaśniony, mimo że czytelnik może się domyślić jego znaczenia.
- 9) We wzorze 5.8 na stronie 97 wydaje się brakować a^2 po prawej stronie.
- 10) Na str. 98 zdanie „*Widać, że wartość ta rośnie wraz z rosnącą zawartością prazeodymu, zmiana ta jednak nie jest monotoniczna.*” jest wewnętrznie sprzeczne, ponieważ funkcja rosnąca jest funkcją monotoniczną. Autorowi prawdopodobnie chodzi o to, że wzrost jest nieliniowy.
- 11) Dlaczego, na str. 141 autor pisze o „podczas podstawiania kationu Bi w miejsce RE”? Wiadomo, co autor miał na myśli, ale to RE podstawia Bi a nie odwrotnie.

Poza powyższymi drobnymi uwagami, chciałabym także zwrócić uwagę na jedną sprawę formalno-językową. W tekście technicznym jedna wielkość powinna się od pierwszej do ostatniej strony pracy nazywać tak samo. W niniejszej pracy najbardziej raziło mnie wymienne stosowanie pojęcia ruchliwość i mobilność. O ile jako przymiotnik (mobilne jony/ruchliwe jony), mimo że uważam „ruchliwe jony” za formę prawidłową, jestem w stanie zaakceptować użycie synonimów, to pisząc o wielkości fizycznej, jaką jest ruchliwość synonim nie ma racji bytu. Inny przykład: defekty sieci/defekty struktury też nie powinny być mieszane, bo sieć i struktura to nie jest dokładnie to samo.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jana Jamroza stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego należącego do dyscypliny Nauki Fizyczne. Praca przedstawia bardzo ciekawe, nowe i wartościowe wyniki i cel sformułowany przez autora został osiągnięty. Wymienione w recenzji drobne i bardzo nieliczne niedociągnięcia są głównie natury formalnej i nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Jan Jamroz bez wątplenia wykazał się dużą

samodzielnością w prowadzeniu pracy naukowej oraz dużą wiedzą teoretyczną i systematycznością w rozwiązywaniu problemów naukowych i technicznych. Praca z nadmiarem spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uważam że rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr inż. Jana Jamroza znacznie wykracza poza typowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, jest w pełni profesjonalna, łączy w sobie metody eksperymentalne i modelowanie i jest przy tym dobrze napisana. Warto również podkreślić, że część wyników zawartych w pracy jest już obecnie przez autora opublikowana w czasopiśmie o wysokim wskaźniku oddziaływania. W związku z tym, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr. inż. Jana Jamroza.

M. Gado

