

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marcina Kryńskiego pt. "Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in δ -Bi₂O₃ Type Compounds"

Zastanawiając się nad historią rozwoju fizyki fazy skondensowanej nie sposób nie zauważyć, że niektóre jej działy ulegają lub ulegały gwałtownemu przyspieszeniu. Są to te kierunki, które są silnie związane z zastosowaniami technicznymi. Od wielu lat takim kierunkiem jest elektronika powiązana z fizyką półprzewodników a ostatnio ze spintroniką. Z elektroniką powiązane są metody zapisu i odczytu informacji. Inny ważny kierunek badań powiązany z fizyką fazy skondensowanej dotyczy poszukiwania nowych źródeł i metod gromadzenia energii. W tej obszernej dziedzinie mieści się fizyka i technika ogniw paliwowych. Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi urządzeniami przetwarzającymi energię chemiczną bezpośrednio w energię elektryczną i są, niewątpliwie, jedną z najbardziej obiecujących i perspektywicznych metod wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Recenzowana rozprawa doktorska mgr Marcina Kryńskiego pt. "Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in δ -Bi₂O₃ Type Compounds" znajduje się w tym właśnie, intensywnie rozwijanym w czołowych laboratoriach świata, nurcie badań. Oznacza to aktualność tematyki badań podjętych przez mgr Marcina Kryńskiego. Wspomniana atrakcyjność poznawcza i aplikacyjna tej dziedziny powoduje, że uczestniczą w niej czołowe ośrodki badawcze całego świata. W związku z tym bardzo wysoko oceniam fakt, że mgr M.Kryńskiemu udało się w tej właśnie dziedzinie opublikować trzy oryginalne publikacje w czasopiśmie o szerokim zasięgu z których jedna, opublikowana w 2013 roku posiada już 10 cytowań. Jest on również współautorem ustnych i plakatowych wystąpień na wiodących konferencjach w dziedzinie transportu jonowego. Recenzowana rozprawa jest więc niejako podsumowaniem dotychczasowych osiągnięć naukowych Doktoranta, sprawdzonych pod względem merytorycznym przez recenzentów prestiżowych czasopism i komitetów naukowych konferencji.

Jak już wspomiano rozprawa doktorska mgr Marcina Kryńskiego dotyczy ogniw paliwowych. Wyróżnia się kilka typów tych ogniw w zależności od rodzaju elektrolitu. Obecnie do najbardziej zaawansowanych należą badania ogniw polimerowych PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) oraz tlenkowych SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Praca doktorska mgr Marcina Kryńskiego koncentruje się na tej drugiej grupie ogniw. Chociaż Doktorant przekonująco uzasadnia wybór tej właśnie grupy nie mam wątpliwości, że wybór ten podyktowany został preferencjami i celami światowej sławy warszawskiej szkoły joniki, świadomym i aktywnym członkiem której czuł się mgr Marcin Kryński. Dobrze uzasadniony jest również wybór konkretnych materiałów do badań opartych o związek typu δ -Bi₂O₃. Chodzi o związki Bi₃YO₆ i Bi₃NbO₇ powstałe w wyniku podstawienia jonów bizmutu jonami odpowiednio itru i niobu. Właściwości tych związków, podobnie jak i innych pochodnych związku δ -Bi₂O₃ grupa warszawska badała od kilku lat.

Rozprawa ma charakter ściśle teoretyczny i dotyczy modelowania komputerowego badanych związków w celu poznania właściwości podsięci tlenowej determinującej transport jonowy związku i parametry użytkowe ogniwa. Oceniając pracę od strony formalnej uważam, że prezentacja wyników badań jest przejrzysta, a układ pracy jest właściwy. Wysoko oceniam zawartość rozdziału trzeciego i czwartego zawierających informacje na temat podstawowych metod opisu układów wieloelektronowych ze szczególnym uwzględnieniem metod wywodzących się z teorii funkcjonałów gęstości. Rozdziały te z jednej strony mają istotne znaczenie dla zrozumienia dwóch następnych rozdziałów zawierających oryginalne wyniki autora. Z drugiej strony rozdziały te świadczą o pełnym zrozumieniu działania podstawowych narzędzi teoretycznych, którymi posługuje się mgr Marcin Kryński. Odnoszę wrażenie, że rozumie on ograniczenia metody DFT, sformułowanej początkowo jako metoda dokładna, w realizacji praktycznej uwzględniająca jednak różnego rodzaju założenia i przybliżenia.

Najważniejsza część rozprawy to rozdziały piąty i szósty zawierające oryginalne wyniki Doktoranta dotyczące właściwości elektronowych związków Bi₃YO₆ oraz Bi₃NbO₇. W rozprawie przedstawiono i przedyskutowano szczegółowo wszystkie uzyskane wyniki i powtarzanie ich w recenzji uważam za zbędne. Pragnę zwrócić jednak uwagę na wyniki wykraczające poza główne cele rozprawy. Z tego punktu widzenia za najważniejszy wynik rozprawy uważam udowodnienie istnienia w obu badanych związkach zawierających jony Bi³⁺ charakterystycznego orbitalu, związanego z obecnością wolnej pary elektronów 6s², skierowanej w stronę najbliższej luki tlenowej. Ważność tego wyniku wiąże z faktem, że

podobne orbitale występują w innych tlenkach bizmutowych m.in. w nadprzewodnikach (pochodne BaBiO_3), multiferroikach (BiFeO_3 , BiMnO_3) czy w materiałach fotoaktywnych (BiVO_4). Dla wytwarzania ferroelektrycznej polaryzacji w materiałach o strukturze perowskitu lokuje się pary elektronów $6s^2$ w odpowiednie położenia krystalograficzne perowskitu (podsieć A). Uważam, że obserwacja mgr Marcina Kryńskiego potwierdzająca istnienie i wyjaśniająca rolę wolnej pary elektronów $6s^2$ w związkach będących pochodnymi δ - Bi_2O_3 ma szanse na szerokie zainteresowanie w środowisku zajmującym się ogniwami paliwowymi i nie tylko. Rozprawa zawiera również cały szereg interesujących wyników, w tym również o charakterze aplikacyjnym pozwalających na szacowanie przydatności praktycznej badanych materiałów. Spośród takich wyników na uwagę zasługuje zbadanie dyfuzji jonów tlenu w obu badanych związkach.

W sytuacji, gdy rozprawa doktorska została w znacznej części opublikowana w prestiżowych czasopismach i została poddana poważnym recenzjom, czuję się zwolnionym z poszukiwania słabych miejsc czy błędów w rozprawie. To czego mi brakuje w rozprawie a czego nie dyskutowano w publikacjach to uzasadnienie wyboru konkretnego wariantu metody DFT.

Podsumowując ten, z konieczności bardzo pobieżny, przegląd osiągnięć w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej mgr Marcina Kryńskiego, stwierdzam, że są to osiągnięcia znaczące, wzbogacające naszą wiedzę o właściwościach związków będących pochodnymi δ - Bi_2O_3 . Na szczególne podkreślenie zasługuje twórcze wykorzystanie metod symulacji *ab initio* dzięki którym udało się m.in. pokazać istnienie i wyjaśnić rolę wolnej pary elektronów $6s^2$ w badanych związkach.

Nie ulega wątpliwości i starałem się to wykazać w recenzji, że trudne zadania postawione przed mgr Marcinem Kryńskim zostały w pełni wykonane. Uważam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie warunki stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę przeto o dopuszczenie mgr Marcina Kryńskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc jednocześnie pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie.

