

Dr hab. Bartłomiej Andrzejewski, prof. instytutu
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Ul. Mariana Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

Poznań, 10 września 2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Wójcika
**“Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne tlenku ceru
domieszkowanego prazeodymem i gadolinem”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Wójcika, została wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem promotora Prof. dr. hab. Franciszka Kroka. Promotorem pomocniczym rozprawy był dr inż. Marcin Małys. Jej tematyka dotyczy bardzo interesującego pod względem poznawczym oraz aplikacyjnym zagadnienia, jakim jest przewodnictwo elektryczne domieszkowanego tlenku ceru CeO_{2-d} . Tlenek ten jest bardzo dobrym przewodnikiem jonowym a jednocześnie materiałem o właściwościach silnie zdeterminowanych przez defekty, których rodzaj oraz koncentracja zależy od temperatury, ciśnienia parcjalnego tlenu, naprężenia materiału lub stanu powierzchni. Głównymi defektami są wakanse tlenowe oraz małe polarony (elektrony zlokalizowane na kationach ceru). Z tego powodu tlenek ceru wykazuje mieszane jonowo-elektronowe przewodnictwo elektryczne, którego wartość jak i charakter może być zmieniany (na bardziej jonowy lub elektronowy) w szerokim zakresie przez domieszkowanie. Niezwykłe właściwości tlenku ceru powodują, że znajduje on liczne zastosowania w katalizie, optyce, medycynie, w procesie hydrolizy do produkcji wodoru a przyszłości może być również używany w ogniwach paliwowych. O aktualności tematyki podejmowanej przez Doktoranta, świadczy fakt, że uzyskane przez niego wyniki były prezentowane podczas konferencji „11 International Symposium in Systems with Fast Ionic Transport ISSFIT-11” w Gdańsku w 2014 roku oraz „The 6th Polish Forum SMART ENERGY conversion & storage” w Bukowinie Tatrzańskiej w roku 2017. Doktorant jest także współautorem publikacji w prestiżowym czasopiśmie RSC Advances 5 (2015) 83471 dotyczącej struktury oraz przewodnictwa jonowego w innym układzie, a mianowicie tlenku bizmutowo-ityrowym $\text{Bi}_{14}\text{YO}_{22.5}$.

Praca doktorska mgr. inż. Macieja Wójcika posiada klasyczny układ tekstu, napisana jest w języku polskim oraz opatrzona wymaganym przez prawo streszczeniem w języku angielskim. W rozprawie nie wyodrębniono natomiast osobnych podrozdziałów dotyczących celu pracy oraz motywacji do podjęcia wybranej tematyki, które zostały omówione wspólnie w krótkim wstępie. Niestety, zagadnienia te zostały przedstawione nieco lakonicznie,

a przecież cel pracy, zakres oraz motywacja do jej podjęcia są jedynymi z najważniejszych elementów rozprawy, znakomicie ułatwiającymi redakcję oraz pozwalającymi zwrócić uwagę czytelnika na najbardziej istotne tezy oraz problemy w niej poruszane. Oprócz wstępu, w skład zasadniczej części rozprawy wchodzi sześć rozdziałów, których tytuły dobrze charakteryzują ich tematykę. Pierwsze trzy rozdziały: *Ogólna charakterystyka materiałów o mieszanym jonowo-elektronowym przewodnictwie elektrycznym*, *Opis związków opartych na tlenku ceru*, *Metody charakteryzacji związków układu $(Ce_{1-x}Gd_x)_{0.85}Pr_{0.15}O_{2-d}$* , dotyczą zagadnień znanych z literatury. Kolejne z nich: *Opis otrzymywania badanych materiałów oraz wykonywania pomiarów i opracowania danych*, *Właściwości strukturalne związków układu $(Ce_{1-x}Gd_x)_{0.85}Pr_{0.15}O_{2-d}$* , *Właściwości elektryczne układu $(Ce_{1-x}Gd_x)_{0.85}Pr_{0.15}O_{2-d}$ w funkcji metody syntezy oraz atmosfery roboczej* poświęcone są wykonanym przez Doktoranta badaniom własnym. Rozprawa uzupełniona jest o *Podsumowanie i wnioski* stanowiące, ostatni ósmy rozdział oraz bibliografię zawierającą 99 pozycji literaturowych.

Kompozycja tekstu, z wyjątkiem moich wcześniejszych zastrzeżeń dotyczących *Wstępu*, jest logiczna oraz uzasadniona merytorycznie. Pod względem szaty graficznej rozprawa została przygotowana poprawnie lecz w jej warstwie tekstowej znaleźć można błędy stylistyczne, edytorskie, wyrażenia żargonowe lub fragmenty świadczące o nieporadności językowej Doktoranta, które utrudniają odbiór pracy. Poniżej przytaczam kilka przykładów:

strona 6. Kilka tytułów rozdziałów lub podrozdziałów w spisie treści zawiera wyrażenie „... w funkcji metody syntezy...”, zamiast „w zależności od metody syntezy..”. To bardzo niezręczne sformułowanie Doktorant powtarza wielokrotnie w tekście rozprawy.

strona 15. Wyrażenie „...świetny szkielet umożliwiający szeroki zakres domieszkania...”, jest przykładem błędów językowych popełnianych przez Doktoranta.

strona 41. Zdanie „Obniżenie koncentracji domieszek w ziarnach na skutek „ucieczki” do granic ziaren nie jest znaczące, gdyż ubytek ten większego objętościowo obszaru niż granic ziaren.” jest całkowicie niezrozumiałe.

strona 47. Wyrażenie „...obejście problemu...” jest kolokwializmem.

strona 57. Wyrażenie „...należy wziąć pod uwagę dyfuzję jako możliwie zachodzący mechanizm.” jest niepoprawne stylistycznie

strona 66. Zdanie kończące się wyrażeniem „...opisując szybkość zbliżania się polaryzacji do jej maksymalnej wartości poprzez różnicę między nimi.” jest trudne do zrozumienia.

strona 90. Zdanie „...jego wartość oscylowała wokół 0,5 i jako taka pozostawiona swobodnie.” jest również niezrozumiałe.

strona 107 oraz strony następne. Doktorant używa nagminnie niepoprawnego terminu „...piki dyfrakcyjne...” zamiast „maksima dyfrakcyjne”.

strona 124. „... na widocznych wykresach widać...” to przykład problemów stylistycznych Doktoranta.

Zgodnie z przyjętym przez siebie porządkiem rozprawy, w rozdziale II (po Wstępie) Doktorant przedstawia ogólne właściwości materiałów o mieszanym przewodnictwie elektrycznym, wśród których tlenek ceru jest związkiem szczególnie obiecującym. Wprowadza teoretyczny opis mechanizmu dyfuzji jonów i wakansów tlenowych a także wpływu różnych atmosfer na procesy kreacji lub anihilacji defektów jonowych, elektronów oraz dziur elektronowych stosując notację Krogera-Vinka. Rozdział III poświęcony jest natomiast ogólnej charakterystyce związków tlenku ceru. Omówiony w nim został diagram fazowy czystego tlenku w zależności od temperatury i jego stopnia redukcji a także diagram CeO_{2-d} domieszkowanego gadolinem. Doktorant przedstawia dane literaturowe oraz teorię przewodnictwa jonowego w czystym, zredukowanym tlenku ceru, zakładającą, że defekty Ce^{3+} kompensowane są przez odpowiednią liczbę luk tlenowych V_o^{**} . Dla wyjaśnienia przewodnictwa elektronowego omawia mechanizm opisany przez Tuller'a-Nowick'a (H.L. Tuller, A.S. Nowick J. Phys. Chem. Solids 39 (1977) 859) polegający na migracji małych polaronów powstających wskutek pułapkowania elektronów przez jony Ce^{3+} . W rozdziale tym znaleźć można pewną niekonsekwencję dotyczącą temperatury topnienia tlenku ceru, gdyż na stronie 25 Doktorant przytacza wartość 2477 °C, a w tabeli na stronie kolejnej podaje 2750 °C. *Proszę również, aby Doktorant wyjaśnił na jakiej podstawie zakłada, że w domieszkowanym tlenku ceru koncentracja luk tlenowych może być traktowana jako stała (wzór 3.7) skoro w podrozdziale 3.3 znajdują się informacje, że zarówno domieszkowanie tlenkiem gadolinu Gd_2O_3 jak i prazeodymu Pr_2O_3 zmienia koncentrację luk.*

W rozdziale IV Doktorant przedstawia wykorzystywane przez siebie techniki eksperymentalne: dyfraktometrię rentgenowską, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz bardzo obszernie, spektroskopię impedancyjną, która była najważniejszą metodą do badań przewodnictwa elektrycznego próbek tlenku ceru. Omawia analizę wyników za pomocą wykresów Nyquista i Bodego oraz wprowadza pojęcie obwodu zastępczego z elementem stałoprądowym CPE lub elementami dyfuzyjnymi Warburga i Gerishera. Właściwości elektryczne materiału granularnego, Doktorant opisuje w ramach modelu „warstwy cegieł” („brick layer model”), w którym ziarna reprezentowane przez sześciennie „cegły” są przedzielone przez „zaprawę”, czyli granice ziaren. Przedstawiając teorię obwodu zastępczego oraz model granularnego przewodnika, Doktorant nie ustrzegł się jednak kilku błędów, jak na przykład we wzorze (4.15) $Re(Y)=2R=1/R+P_0\omega^n \max \cos(n\pi/2)$, dla którego nawet pobieżna analiza wymiarowa dowodzi, że jest to wzór nieprawidłowy. Z kolei wielkości we wzorach (4.32) i (4.33) nie są zgodne z oznaczeniami przyjętymi na rysunkach 4.17 i 4.18. Rozdział ten kończy obszerna dyskusja zjawisk relaksacji dielektrycznej, uniwersalnej odpowiedzi dielektrycznej oraz sposobu wyznaczania jonowych liczb przenoszenia za pomocą zmodyfikowanej metody pomiaru SEM ogniwa stężeniowego.

Rozdział V zawiera opis metod otrzymywania próbek oraz technicznych szczegółów dotyczących badania ich struktury, pomiarów całkowitego przewodnictwa elektrycznego i pomiarów dielektrycznych. Nanoproszki tlenku ceru domieszkowanego gadolinem Gd i prazeodymem Pr zostały uzyskane za pomocą metod syntezy w ciele stałym (SSR), syntezy spaleniowej (SCS) oraz metody współstrąceniowej (COP) a następnie konsolidowane poprzez

prasowanie i spiekanie przez okres 5h w temperaturach od 1200 °C do 1500 °C. *Ponieważ w rozprawie nie znalazłem na ten temat wyczerpującej informacji, dlatego też proszę o wyjaśnienie czy Doktorant optymalizował procesy syntezy, aby uzyskać materiały o pożądanych właściwościach? Jakie prekursory fazy tlenku ceru mogły powstawać podczas mielenia w młynie kulowym oraz w procesie współstrącania? W jaki sposób różne parametry syntezy a szczególnie konsolidacji nanoproszków mogą wpływać na przewodnictwo ziaren, granic międzyziarnowych oraz własności elektryczne uzyskanych materiałów?* Rozdział ten zawiera również dyskusję układu zastępczego mierzonych materiałów oraz metod wyznaczania na podstawie uzyskanych wyników parametrów takich jak przewodność ziaren oraz granic międzyziarnowych, ich pojemność, rozmiary geometryczne czy też objętościowa koncentracja nośników ładunku biorących udział w przewodnictwie jonowym. Przyjęty przez Doktoranta układ zastępczy do modelowania właściwości badanych materiałów zawiera aż 11 parametrów. Wybór taki pozwala oczywiście, wręcz idealnie dopasować wyniki pomiarów impedancji prezentowane w kolejnych rozdziałach. *Nasuwa się jednak pytanie, czy wszystkie z tych parametrów są konieczne? Czy model prostszy, lecz łatwiejszy do uzasadnienia dawałby dużo gorszą zgodność z wynikami doświadczalnymi?*

Struktura krystaliczna zsyntezowanych materiałów, ich skład fazowy oraz morfologia stanowią tematykę rozdziału VI. Doktorant omawia w nim dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla tlenku ceru $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-d}$ domieszkowanego gadolinem i prazeodymem, dyfraktogramy próbki referencyjnej $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$ a także zależności stałych sieciowych od temperatury dla cyklu grzania i chłodzenia. Badając zależność parametrów sieci od poziomu domieszkowania gadolinem, zaobserwował on wyraźną osobliwość (minimum) dla zawartości tego pierwiastka w próbce równej $x=0.2$. *Chciałbym zapytać Doktoranta, czy takie same osobliwości obserwowane są dla próbki referencyjnej? Czy zatem wybór próbki referencyjnej o zawartości gadolinu $x=0.2$ jest dobrze uzasadniony?* Morfologię materiałów Doktorant zbadał za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Pierwsza z tych technik posłużyła do wyznaczenia rozmiarów nanokrystalitów uzyskanych w procesie syntezy metodami SSR, SCS lub COP oraz istniejących w nich naprężeń, druga natomiast do wyznaczenia wielkości ziaren po procesie konsolidacji. Badania składu pierwiastkowego próbek przeprowadzone za pomocą techniki EDS potwierdziły ich dobrą jakość. Zaobserwowana niewielka domieszka bizmutu została najprawdopodobniej wprowadzona do próbek podczas procesu szlifowania ich powierzchni.

Rozdział VII zawiera bardzo bogate dane doświadczalne dotyczące właściwości elektrycznych próbek domieszkowanego tlenku ceru zsyntezowanych w przeważającej mierze metodą współstrącaniową COP. W rozdziale tym Doktorant prezentuje wyniki badań przewodności całkowitej dla tlenków o różnych poziomach domieszkowania gadolinem zmierzonej w szerokim zakresie temperatur dla cykli grzania i chłodzenia. Z uzyskanych danych wyznacza energię aktywacji, zauważając dwa procesy aktywacyjne oraz obniżenie wartości energii aktywacji dla małej zawartości Gd. Z kolei oszacowanie jonowych liczb przenoszenia potwierdza, że nawet niewielka domieszka gadolinu powoduje znaczny wzrost udziału składowej jonowej w przewodnictwie elektrycznym tlenku ceru. Wyniki spektroskopii impedancyjnej stanowiące znaczną część rozdziału siódmego były podstawą do

on bardzo obszerny program badawczy, w ramach którego zbadał właściwości elektryczne całego szeregu próbek tlenku ceru o różnym stopniu domieszkowania gadolinem i prazeodymem, uzyskanych dodatkowo wieloma metodami oraz poddanych działaniu różnych atmosfer. Przeprowadzając pomiary impedancji oraz pomiary jonowych liczb przenoszenia za pomocą zmodyfikowanej metody wyznaczania SEM ogniwa stężeniowego Doktorant dowiódł natomiast, że jest zręcznym eksperymentatorem oraz, że posiada sporą wiedzę i umiejętności praktyczne.

Z kolei, przedstawiony w rozprawie doktorskiej opis skomplikowanych mechanizmów transportu ładunków w granularnych przewodnikach jonowych, dobre zrozumienie metody spektroskopii dielektrycznej, zjawisk relaksacji oraz złożonej teorii układów zastępczych służących do modelowania właściwości badanych materiałów są dla mnie podstawą do stwierdzenia, że Doktorant „wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną... w danej dyscyplinie naukowej”.

Podsumowując, stwierdzam, że praca Pana mgr inż. Macieja Wójcika, zatytułowana *“Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne tlenku ceru domieszkowanego prazeodymem i gadolinem”* spełnia wszystkie ustawowe oraz zwyczajowe wymagania, obowiązujące w przypadku rozpraw doktorskich i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bartłomiej Andriejowski