

Dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. uczelni
Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie, potoczek@agh.edu.pl

Kraków 10.02.2022r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Jamroza " 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 " Promotor rozprawy dr hab. inż. Wojciech Wróbel, prof. PW, Promotor pomocniczy dr inż. Michał Struzik.

Podstawą wykonanie recenzji jest decyzja Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne z dnia 17.12.2022r dotycząca wyznaczenia Recenzentów w przewodzie doktorskim mgr inż. Jana Jamroza.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska „**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**” dotyczy fizyki ciała stałego, zagadnień joniki ciała stałego.

Autor rozprawy doktorskiej mgr inż. J. Jamroz podjął się bardzo ważnego zadania dotyczącego wyboru składu chemicznego, metody otrzymywania przewodników jonów tlenkowych z grupy $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{1.5}$ o strukturze romboedrycznej z układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Dla wytypowanych materiałów zaproponował kompleksowe badania mechanizmu przewodnictwa jonowego powiązane z badaniami strukturalnymi. Należy podkreślić, że ten zakres interdyscyplinarnych badań podstawowych jest kluczowy dla przyszłościowego projektowania elektrolitów stałych. Ceramiczne przewodniki jonowe stanowią bardzo ważną grupę funkcjonalnych materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie do budowy urządzeń istotnych dla zastosowań w sektorze paliwowo-energetycznym, transporcie, ochronie środowiska i w wielu innych dziedzinach techniki. Obecnie w świecie, bardzo duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem elektrolitów ceramicznych przewodzących jony tlenkowe (O^{2-}) do budowy stałotlenkowych ogniw paliwowych, elektrolizerów do wytwarzania wodoru, elektrochemicznych czujników gazowych, separatorów tlenu i innych. Od wielu lat podstawowymi elektrolitami tlenkowymi komercyjnie stosowanymi do budowy urządzeń elektrochemicznych są roztwory stałe na bazie tlenku cyrkonu(IV) z tlenkiem itru (III) lub skandu (III). Podstawową wadą tych materiałów, są wciąż wysokie temperatury pracy ok. 800-850°C, co wymaga podgrzewania urządzeń elektrochemicznych, oraz podnosi koszty wytwarzania urządzeń, a także powoduje problemy związane z niezawodnością, związane z procesami degradacji termicznej i chemicznej.

Obniżenie temperatury pracy urządzeń elektrochemicznych, związane jest z opracowaniem nowej grupy elektrolitów przewodzących jony tlenkowe (O^{2-}) lub protonowe (H^+), posiadających wysokie wartości przewodności jonowej w temperaturach < 800°C.

Pośród szerokiej gamy badanych przewodników jonów tlenkowych, na uwagę zasługują roztwory stałe na bazie tlenku bizmutu. Wysokotemperaturowa faza δ Bi_2O_3 , o strukturze zdefektowanego fluorytu, charakteryzuje się najwyższą przewodnością jonów tlenkowych w stanie stałym tj. $> 1 \text{ S/cm}$ w temperaturze około $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Jednakże wąski zakres stabilności temperaturowej fazy δ , wynoszący w przybliżeniu $730 - 830 \text{ }^\circ\text{C}$, w połączeniu z gwałtowną zmianą objętości komórki elementarnej przy przejściu fazowym między fazą δ a niskotemperaturową fazą α bardzo ogranicza jego dalsze aplikacje. Z kolei immanentne właściwości fizykochemiczne roztworów stałych na bazie tlenku bizmutu od lat przyciągają uwagę wielu grup badawczych w świecie. Wybór zakresu badawczego przez Pana mgr J. Jamroza uważam za bardzo ważny dla rozwoju joniki ciała stałego jak i dalszych aplikacji w urządzeniach elektrochemicznych. Niewątpliwie działalność naukowa Doktoranta w grupie badawczej Zakładu Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej, rozwijanej przez długie lata przez prof. F. Kroka, mającej światowe osiągnięcia zakresu ceramicznych przewodników jonu tlenu i joniki ciała stałego zainspirowała Doktoranta do wyboru bardzo interesującego tematu badawczego.

Ocena rozprawy doktorskiej

Układ rozprawy doktorskiej 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” mgr J. Jamroza jest typowy dla obecnie przygotowywanych prac doktorskich. Praca złożona jest z 8 rozdziałów głównych, 9 stanowi wykaz literatury cytowanej oraz załącznik w postaci uzupełnień z modelowania. Praca liczy 174 strony, a wykaz piśmiennictwa cytowanego w pracy zawiera 110 pozycji.

Doktorant J. Jamroz jasno nakreślił cel swojej rozprawy doktorskiej ukierunkowany na zbadanie mechanizmu przewodnictwa jonowego, charakterystycznego dla układu związków Bi-RE-O o strukturze romboedrycznej bazujących na układzie $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ (Re = Pr, Nd). Realizacja złożonego zagadnienia, wymagała nakreślenia celi szczegółowych rozprawy doktorskiej oraz postawienia tez badawczych

1. Wpływ preferowanego otoczenia kationów (bizmutu oraz metali ziem rzadkich) na właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków. Doktorant zwrócił uwagę, że nie tylko wielkości promienia jonowego kationów domieszki mają wpływ na zmiany w strukturze krystalicznej a następnie na zmiany właściwości elektrycznych. Jednakże kationy bizmutu oraz metali ziem rzadkich charakteryzują odmienne preferowane otoczenia lokalne, przez co zmiana proporcji między kationami Bi : RE powinna mieć istotny wpływ na właściwości strukturalne i elektryczne
2. Charakteryzacja struktury defektów podsieci anionowej, ewolucji termicznej defektów oraz ich wpływu na przewodność jonową w obszarze przemiany fazowej $\beta_2 - \beta_1$. Transport jonów tlenu odbywa się poprzez częściowo obsadzone położenia tlenowe zlokalizowane w pobliżu przestrzeni van der Waalsa. Poznanie czynników determinujących strukturę defektów podsieci anionowej, a także jej ewolucję termiczną ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia mechanizmów przewodności, w szczególności w obszarze przemiany fazowej.

3. Zbadanie stabilności struktury i przewodności podczas długotrwałego w wysokich temperaturach oraz przy zmiennym ciśnieniu parcjnym tlenu.

Doktorant na podstawie bardzo starannej analizy literatury, zauważył, że głównie dwie ścieżki transportu jonów tlenu w strukturze romboedrycznej, odpowiedzialne za proces przewodzenia. Natomiast rola oraz charakterystyka poszczególnych ścieżek nie została w pełni wyjaśniona. Rozważania te skłoniły go do postawienia tezy badawczej „Obecność jonów tlenu wewnątrz przestrzeni van der Waalsa, tożsama z częściowym obsadzeniem dodatkowego położenia tlenowego O(4), umożliwia aktywowanie dodatkowej ścieżki transportu jonów tlenu poprzez ścieżkę między-płaszczyznową. Dodatkowa ścieżka manifestuje się poprzez nieliniowy wzrost przewodności całkowitej, zaczynający się w temperaturze około 450 °C oraz skokową zmianę przewodności następującą wraz z przemianą fazową β_2 - β_1 ”

Mgr inż. Jan Jamroz już na początku rozprawy doktorskiej opracował przejrzysty plan badawczy, który spójnie realizował a wyniki badań eksperymentalnych i ich opis został tak ułożony, aby udzielić odpowiedzi na nurtujące zagadnienia. Doktorant wybrał do badań dwa układy $Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}$ (RE = Pr, Nd). Stosunek kationów Bi: Re, (x) tak dobrano aby otrzymać materiały jednofazowe. Tlenek praeodymu został wybrany jako domieszka ze względu na zbliżony promień jonowy między kationami Bi^{3+} i Pr^{3+} . Ponadto praeodym może mieć skłonność do zmiany stopnia utlenienia między $+3$ i $+4$, co może mieć znaczący wpływ na właściwości strukturalne, w szczególności rolę podsięci tlenowej. Ponieważ jednak dostępne w literaturze wyniki wskazują na dominujący $+3$ stopień utlenienia praeodymu w tym systemie, aby zweryfikować czy i jak zmiana stopnia utlenienia wpływa na właściwości materiału, dobrano referencyjnie jako domieszki również tlenek neodymu. Tlenek neodymu ma bardzo zbliżony rozmiar promieni jonowych między praeodymem i neodymem, przy jednoczesnej stabilności stopnia utlenienia neodymu Nd^{3+} .

W rozdziale 2 rozprawy doktorskiej Autor zwięźle nakreślił charakterystykę przewodnictwa elektrycznego w ciałach stałych, mechanizm transportu jonowego oraz najważniejsze zagadnienia z zakresu defektów punktowych odpowiedzialnych za mechanizm transportu eklektycznego. W dalszych częściach tego rozdziału zawarł główne informacje dotyczące struktury krystalograficznej, właściwości fizykochemicznych tlenku bizmutu (III) struktury krystalicznej, właściwości elektrycznych. Stan dotychczasowej wiedzy został bardzo dobrze nakreślony a na jego podstawie sformułowane cele szczegółowe pracy i tezy badawcze, które już wymieniłam wcześniej w tej recenzji.

Opis badań własnych Doktorant przedstawił w rozdziałach 3-8. Rozdział 3 nosi tytuł Technologia i metody charakteryzacji związków układu Bi_2O_3 - RE_2O_3 (RE = Pr, Nd).

Moim zdaniem tytuł ten nie odzwierciedla w pełni zamierzeń Autora. Raczej mamy tu do czynienia z bardzo wartościowymi i ważnymi badaniami podstawowymi a wybór metody otrzymywania próbek w fazie stałej jest jak najbardziej prawidłowy podobnie, jak metoda formowania pastylek poprzez prasowanie jednoosiowe lub prasowanie izostatyczne a następnie ich spiekanie. Techniki te są znane i owszem bardzo często stosowane na etapie badań podstawowych, wstępnych w mniejszej skali. Nie mówimy o skali ? wielkości otrzymywania proszków (kg ?), poziomie dojrzałości technologicznej na tym etapie.

Bezpiecznej moim zdaniem może brzmieć zdanie: Otrzymywanie próbek i metody badawcze stosowane w pracy?. Podkreślam, ta uwaga ma charakter polemiczny na tym etapie, ale gdzieś przy pisaniu publikacji specjalistycznych, wniosków projektowych może zostać odebrana w nieco odmienny sposób.

W podrozdziale 3.1 Autor przedstawia opis przyjętej metody otrzymywania jednofazowych próbek $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Pr}, \text{Nd}$) metodą reakcji w fazie stałej, sposób formowania próbek poprzez ściskanie jednoosiowe a następnie ściskanie izostatyczne (raczej w nomenklaturze nauk inżyniersko-technicznych używa się sformułowania prasowanie jednoosiowe, prasowanie izostatyczne próbek, w odniesieniu do terminologii angielskiej, uwaga ta również jest dyskusyjna. Doktorat na to powinien zwrócić uwagę przy redagowaniu publikacji do interdyscyplinarnych czasopism specjalistycznych lista JCR). Ponadto opis przygotowania próbek jest zrozumiały do czytelnika i łatwy do weryfikacji w toku analizy dalszej części tekstu rozprawy doktorskiej. W podrozdziale 3.2 mgr inż. J. Jamroz przedstawił uzasadnienie wyboru metod badawczych oraz ich zwięzły prawidłowy opis. Do badań struktury ciał stałych zaproponował metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz badania z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów, metody analizy DTA/TG, metody badań właściwości elektrycznych (spektroskopia impedancyjna), liczba przenoszenia jonów tlenkowych.

Moim zdaniem, szkoda, że Autor nie zaproponował choć w minimalnym stopniu wyboru skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z analizą składu chemicznego. Zastosowanie tej techniki badawczej pozwoliło by Autorowi choć dla wybranych składów chemicznych badanych próbek $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Pr}, \text{Nd}$) dokonać analizy mikrostruktury próbek. Jest to istotna cecha materiałów ceramicznych, która decyduje o właściwościach materiału. (oszacowanie, rozkładu wielkości ziaren, rozkład kationów bizmutu i kationów domieszki w obrębie materiału, jednorodność, zubożenie/ wzbogacenie obszarów ziarnowych, w dany kation?! itp.). Wystarczyłoby to wykonać dla kilku próbek z badanych grup. Być może warto rozważyć w przyszłości komplementarną metodę badawczą weryfikującą możliwe zmiany stopnia utleniania prazeodymu Pr^{3+} lub Pr^{4+} i na powierzchni materiału jak i we wnętrzu? w zależności od warunków eksperymentalnych otrzymywania czy badań próbek (zróżnicowany zakres ciśnień parcyjnych tlenu?!).

Rozdział 4. Badanie właściwości strukturalnych układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

W rozdziale 4 Autor przedstawia wyniki badań strukturalnych wykonanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla serii związków $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Na Rys. 4. 1 a-b brakuje opisu refleksów na dyfraktogramach, myślę, że przy redagowaniu publikacji warto na to zwrócić uwagę. Na podkreślenie zasługuje bardzo staranne wykonanie analiz dla otrzymanych dyfraktogramów, metodą Rietvelde, mające na celu opracowanie modelu struktury krystalicznej (opis położenia wszystkich refleksów występujących na dyfraktogramie rentgenowskim). Kolejną zastosowaną metodą badawczą struktury ciała stałego była dyfrakcja neutronów, która w porównaniu do metod dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliła na wykazanie pojawiającej się nadstruktury w materiałach z układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Analiza badań neutronograficznych opisana w rozprawie doktorskiej jest na bardzo wysokim poziomie. Autor rozprawy przedstawił między innymi bardzo szczegółowe wyniki dotyczące analizy struktury krystalicznej fazy β_2 , a także sporządził mapy Fouriera, przedstawiające gęstość prawdopodobieństwa rozproszenia neutronów w strukturze krystalicznej. Wartością dodaną

jest analiza wyników badań własnych w odniesieniu do badań istniejących w literaturze. Kluczowym aspektem badań strukturalnych jest analiza wpływu podstawienia w związkach $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$ oraz $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ na zmiany parametru sieci a oraz bloku fluorytowego. Do bardzo ważnych osiągnięć należy zmiana stałej sieci a i grubości bloku fluorytowego w zależności od stopnia domieszkowania x . W przypadku stałej sieci a (rys. 4.7a) zaobserwowano maksimum wartości dla wartości $x = 0.275 \div 0.300$, stwierdzono, że stała sieci a jest większa w przypadku domieszki Pr niż dla Nd, rodzaj domieszki ma znacząco większy wpływ na stałą sieci a niż stosunek $\text{Bi} : \text{RE}$ i analizę zmiany długości wiązania $\text{Bi}/\text{RE}(1)-\text{O}(1)$. Zaobserwowano monotoniczny spadek grubości bloku fluorytowego z rosnącą zawartością domieszki, dla kationu Pr jak i Nd. Kolejne ważne osiągnięcie to analiza preferowanego otoczenia lokalnego i struktura defektów podsieci anionowej. Wyznaczono długości wiązań $\text{Bi}/\text{RE}(1)-\text{O}(1)$ oraz kąta $\text{Bi}/\text{RE}(1)-\text{O}(1)-\text{Bi}(2)$ dla związków $\text{BiO.775RF0.225O1.5}$, (RF = La, Pr, Nd, Tb) i przeprowadzono analizę ich wyników w świetle istniejących danych w literaturze. Wyniki te świadczą o tym, że zależność między promieniem jonowym a kątem $\text{Bi}/\text{RE}(1)-\text{O}(1)-\text{Bi}(2)$ i długością wiązania $\text{Bi}/\text{RE}(1)-\text{O}(1)$ charakteryzuje się różnym współczynnikiem proporcjonalności w zależności od rodzaju domieszki RE i od proporcji kationów w położeniu mieszanym Bi/RE(1). Przeprowadzono także analizę wpływu domieszki na grubość przestrzeni van der Waalsa. Autor stwierdził, że w przeciwieństwie do bloku fluorytowego, przestrzeń van der Waalsa rośnie wraz ze wzrostem zawartości metalu ziem rzadkich w badanych związkach. Taką samą zależność można zaobserwować zarówno dla związków Bi-Pr-O i Bi-Nd-O, przy czym przy zbliżonej zawartości domieszki związki te charakteryzują się bardzo zbliżoną grubością przestrzeni van der Waalsa.

Kolejny aspekt recenzowanej rozprawy doktorskiej to analiza właściwości elektrycznych badanych materiałów. W rozdziale 5, Badanie właściwości elektrycznych próbek układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ (Re= Pr, Nd). Autor wykonał badania wpływu składu chemicznego próbek na zmiany przewodności elektrycznej w funkcji temperatury w cyklach grzanie i chłodzenie. Zauważył ogólną tendencję, że im wyższa energia aktywacji, tym niższa przewodność elektryczna. Korelacja pomiędzy energią aktywacji i przewodnością jest typowa dla domieszkowanych przewodników jonów tlenu. Jednak istnieją różnice w zależności energii aktywacji i wartości przewodności od zawartości domieszki w obszarze nisko- i wysokotemperaturowym. Doktorant, wykazał, że dla związków $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$ i $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ (Rys. 5.3) na istnienie maksimum energii aktywacji w obszarze niskotemperaturowym, z kolei nieco odmienną sytuacją można zaobserwować dla obszaru wysokotemperaturowego. Bardzo ciekawą i wartościową częścią rozprawy doktorskiej jest analiza widm impedancyjnych badanych materiałów z układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ lub $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ zarówno w funkcji temperatury oraz składu chemicznego. Na Rys. 5.5. przedstawiono przykładowe figury Nyquista zarejestrowane dla temperatur 100 – 500 °C dla związku $\text{Bi}_{0.800}\text{Pr}_{0.200}\text{O}_{1.5}$. Na Rys. 5. 5 brakuje zaznaczenia częstotliwości Hz, w jakich wykonano pomiary elektryczne. Badania właściwości elektrycznych powiązано z badaniami właściwości dielektrycznych w funkcji częstotliwości i temperatury. Wyznaczono następujące parametry : częstość ω_0 - częstości przeskoku jonów, oraz częstości ω_c -relaksacji a następnie dane te wykorzystano do obliczenia koncentracji ładunków mobilnych, koncentracji nośników ładunku. W celach porównawczych wyznaczono koncentrację strukturalnych luk tlenowych. Na podstawie otrzymanych wyników,

Autor stwierdził, że wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania prazeodymem zwiększa się koncentracja efektywnych nośników ładunku, czyli wzrasta odsetek iuk tlenowych, które biorą aktywny udział w transporcie jonowym.

Doktorant podjął się analizy właściwości dielektrycznych na podstawie danych pozyskanych ze spektroskopii impedancyjnej co z kolei pozwoliło mu na otrzymanie dodatkowych informacji dotyczących właściwości transportowych ruchliwych jonów w badanym materiale. Zauważył, między innymi że istnieje korelacja pomiędzy wielkością siły dielektrycznej a koncentracją mobilnych nośników ładunku i (w mniejszym stopniu) zasięgiem nie-losowego przeskoku. Warto podkreślić, że Autor jest świadomy trudności w interpretacji złożonych badań, jasno wskazuje na trudności w interpretacji, wpływ czynników eksperymentalnych w opracowaniu modeli, czy korelacji pomiędzy właściwościami elektrycznymi i dielektrycznymi i jasno wskazuje na nie podejmując próbę ich wyjaśnienia, podjęcia dyskusji, co też świadczy już o dojrzałości i doświadczeniu w prowadzeniu złożonych interdyscyplinarnych badań naukowych.

Kolejnym kryterium decydującym o praktycznym zastosowaniu elektrolitów tlenkowych są udziały poszczególnych składowych przewodności : jonowej i elektronowej. Przedstawił zależności zmian liczby przenoszenia jonów tlenkowych (O^{2-}) w funkcji temperatury dla poszczególnych materiałów z badanych układów. Interpretacja tych wyników jest prawidłowa. W rozdziale 6 Autor podejmuje się badań dotyczących przemiany fazowej β_2 - β_1 związków układu $Bi_2O_3-RE_2O_3$ (RE = Pr, Nd). Jedną z zastosowanych metod badawczych są metody analizy termicznej DTA oraz TG wykonane w powietrzu. Na podstawie tych badań Autor wyznaczył zakres temperatur przemiany fazowej w zależności od składu chemicznego w cyklach grzanie i chłodzenie. Badania te powiązał z analizą fazową wykonaną metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonanymi w funkcji temperatury. Analiza danych dotyczących zmian strukturalnych w funkcji temperatury jest bardzo wartościowa. Przedmiotem rozważań Autora były również zmiany w podsieci tlenowej w obszarze przemiany fazowej. Przedstawił wyniki dotyczące ewolucji termicznej zawartości jonów tlenu w położeniach O(2) i O(3) dla związków układu podwójnego Bi-Pr-O a także dla ewolucja termiczna obsadzenia położenia O(4) badanych związków, co pozwoliło na zauważenie korelacji pomiędzy obsadzeniem położenia O(4) a zwiększaniem się grubości przestrzeni van der Waalsa. Autor potwierdził słuszność hipotezy o obecności dwóch ścieżek przewodnictwa jonowego – ścieżki wzdłuż-płaszczyznowej i między-płaszczyznowej. Z kolei transport ładunku poprzez ścieżkę między-płaszczyznową można opisać przy wykorzystaniu modelu *cube-root*, uwzględniającego oddziaływanie między generowanymi defektami punktowymi sieci (położenia tlenowe O(4))

W rozdziale 7. Badania stabilności związków układu $Bi_2O_3-Pr_2O_3$. Autor rozprawy doktorskiej wykazał, że długoterminowe wygrzewanie próbek w temperaturze 650 °C wykazały, że przewodność badanych związków spada o około 20 – 30 % po 800 godzinach. Wyniki te zostały skorelowane z wynikami badań struktury ciała stałego. Za ten spadek odpowiedzialne jest głównie porządkowanie jonów tlenu podsieci anionowej.

W rozdziale 8 zostały przedstawione wnioski, które zostały sformułowane poprawnie i odpowiadają głównie na postawione cele badawcze jak i są ukierunkowane na udokumentowanie postawionych tez badawczych.

Uwagi do recenzowanej pracy

W trakcie czytania bardzo ciekawej i wartościowej rozprawy doktorskiej „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” nasunęły mi się uwagi natury polemicznej i dyskusyjnej, które mają na celu wyłącznie wskazanie Autorowi możliwości uporządkowania swoich osiągnięć badawczych.

Redakcja pracy. Po przeczytaniu całości rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została napisana w sposób bardzo staranny, poprawną polszczyzną. Autor używa prawidłowych sformułowań naukowych. Strona edytorska nie budzi większych zastrzeżeń, wykresy i opisy czytelne. W paru miejscach pracy znalazłam niedociągnięcia redakcyjne dotyczące terminologii, nazewnictwa związków. Z obowiązku Recenzenta, wspomnę : tlenek cyrkonu, poprawnie tlenek cyrkonu (IV) a głównie chodzi o roztwory stałe tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem itru (III) lub scandu (III).

Str. 60, równanie 3.12 oraz 3.13, siłę elektromotoryczną, zgodnie z równaniem Nernsta oznaczamy duże E (ang. skrót Electromotive Force, lub emf), użycie symbolu ε jest mylące dla Czytelnika, z tego względu na skojarzenie z przenikalnością dielektryczną, stałą dielektryczną.

Str. 88, rys. 5.5 brak zaznaczonych częstotliwości na widmach impedancyjnych

Interpretacja wyników badań

W rozdziale 7.2 Autor opisuje zmiany przewodności w funkcji ciśnienia tlenu. Autor przedstawił otrzymane zależności zmian przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury. Pomiary wykonano w powietrzu i atmosferze gazu obojętnego azotu. Autor nie zawarł informacji odnośnie zakresu ciśnień parcyjnych tlenu, w których materiał ten może, charakteryzować się dominującym przewodnictwem jonów tlenkowych ?!, być może nie wszystkie swoje przemyślenia Autor umieścił w rozprawie.

W rozdziale 5, gdzie Autor prezentuje wyniki badań elektrycznych, liczb przenoszenia, obserwowane są zmiany np. jonowej liczby przenoszenia tlenu w funkcji temperatury i też składu chemicznego. Czy Autor może wyjaśnić na jakim stopniu utleniania może być przeodym (3+lub 4+) w badanych związkach, uwzględniając zmiany temperatury oraz składu chemicznego.

Podsumowanie recenzji

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską 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, oceniam bardzo wysoko. Autor uzyskał obszerny materiał doświadczalny w trakcie swoich prac eksperymentalnych, który poddał bardzo starannej analizie, co pozwoliło na uzyskanie wielu wyników mających aspekt nowości naukowej i wnoszących nowe spojrzenia dotyczących struktury i transportu jonowego w materiałach na bazie Bi_2O_3 . Doktorant zrealizował postawione cele badawcze, prawidłowo sformułował wnioski. Przedstawiony szeroki zakres prac badawczych a także bardzo wnikliwa

analiza badań strukturalnych, elektrycznych, dielektrycznych, a także zagadnień dotyczących stabilności właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów jest potwierdzeniem, że Pan mgr inż. Jan Jamroz, opanował bardzo dobrze metody badawcze z zakresu badania struktury ciał stałych a także transportu elektrycznego. Potrafi formułować złożone zagadnienia badawcze, je wnikliwie analizować, dobierać techniki eksperymentalne, przygotować narzędzia badawcze zarówno do prac eksperymentalnych jak i modelowania numerycznego (wnikliwa analiza widm impedancyjnych), a przede wszystkim formułować swoje spostrzeżenia i też kompleksowo wskazać wpływ różnych czynników (w tym niedoskonałości pomiarowych, eksperymentalnych) na jakość otrzymanych wyników.

Zatem z lektury rozprawy doktorskiej Pan J. Jamroz, posiada już umiejętności i doświadczenie w realizowaniu trudnych interdyscyplinarnych prac badawczych. Bardzo duża ilość zgromadzonego materiału doświadczalnego świadczy też o bardzo dużej pracowitości Doktoranta oraz jego wytrwałości i systematyczności w dążeniu do celu. Przedstawione publikacje z listy JCR oraz wystąpienia konferencyjne wykonane we współpracy krajowej i międzynarodowej, potwierdzają, że Doktorant potrafi pracować w zespołach krajowych i międzynarodowych, co dzisiaj jest bardzo ważne dla dalszego rozwoju nauki. Wyniki badań zostały już opublikowane w trzech publikacjach z listy JCR,

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 Bi0.75Pr0.25O1.5 oxide ion conductor*” (IF=3.107)

2. M. Puźniak, W. Gajewski, M. Żelechowski, **J. Jamroz**, A. Gertych, M. Zdrojek, R. Mroczyński. *Microelectronic Engineering* 228 (2020) 111332 „*Technology and optimization of hafnium oxynitride (HfOxNy) thin-films formed by pulsed-DC reactive magnetron sputtering for MIS devices*” (IF=2.305)

3. J. Ignaczak, Y. Naumovich, K. Górnicka, **J. Jamroz**, W. Wróbel, J. Karczewski, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin. *Journal of the European Ceramic Society* 40, Issue 15 (2020) 5920-5929. „*Preparation and characterisation of iron substituted Mn1.7Cu1.3-xFexO4 spinel oxides (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5)*”. (IF=4.495)

co też jest potwierdzeniem, że wyniki uzyskały już akceptację społeczności międzynarodowej.

Przedstawione w opisie recenzji uwagi natury polemicznej w żaden sposób nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny tej pracy.

Według mojej opinii rozprawa doktorska mgr inż. J. Jamroza, spełnia wszystkie wymagania stawiane obecnie rozprawom doktorskim (art. 187 ustawy z dn. 20 lipca 2018 r) i wnoszę do Rady dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Jana Jamroza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę interdyscyplinarny i szeroki zakres prac badawczych oraz wysoki poziom badań naukowych, udokumentowanych opublikowaniem prac w czasopismach specjalistycznych JCR, uznanych dla joniki ciała stałego z pełnym przekonaniem wnioskuję do rozważenie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.