

Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Nowagiela pt.
„Badania mechanizmu stabilizacji fazy typu δ -Bi₂O₃ uwięzionej
w matrycy szklistej”**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma skierowanego przez Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, Pana dr. hab. inż. Jerzego Antonowicza, prof. uczelni, z Politechniki Warszawskiej z dnia 18.12.2025r.

W recenzowanej pracy doktorskiej Autor przedstawił zagadnienia dotyczące natury stabilizacji fazy typu δ -Bi₂O₃ obecnej w szklistej matrycy tlenkowej. Problematyka ta wpisuje się w wieloletnie, szeroko zakrojone, często też o charakterze pionierskim, prace naukowe prowadzone w Politechnice Warszawskiej. Od chwili odkrycia fazy δ -Bi₂O₃ zarówno ona sama, jak i liczne materiały pochodne, które otrzymywane są m.in. poprzez domieszkowanie, modyfikację składu czy tworzenie kompozytów, w tym w formie ciała krystaliczne-faza szklista, znajdują się niezmiennie w obszarze intensywnych badań fizyki i chemii ciała stałego oraz inżynierii materiałowej. Można stwierdzić, że zainteresowanie to wynika nie tylko z fundamentalnych zagadnień naukowych, takich jak unikatowa i nie do końca tak naprawdę poznana struktura krystaliczna, występowanie różnych odmian polimorficznych, możliwość pojawienia się niestechiometrii tlenowej, stabilizacja fazy δ w szerszym zakresie temperatur, natura i mechanizm podstawień chemicznych, możliwość otrzymywania faz amorficznych, czy też w końcu sama natura wyjątkowo wysokiego przewodnictwa jonowego δ -Bi₂O₃. Istotne znaczenie ma tu również wymiar aplikacyjny modyfikowanych materiałów na bazie tlenku bizmutu, związany z ich potencjalnym wykorzystaniem jako elektrolitów stałych przewodzących jony tlenu, m.in. w wysokotemperaturowych ogniwach stałotlenkowych. Pomimo wieloletnich badań, zagadnienia te nadal pozostają aktualne i inspirujące z naukowego punktu widzenia. Wiele pojawiających się problemów wciąż nie doczekało się pełnego rozwiązania, a nowe wyniki badań oraz ich pogłębiona analiza rodzą kolejne, interesujące i wciąż otwarte pytania.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Nowagiela wydana została w formie książkowej. Przygotowany w języku polskim manuskrypt obejmuje (nieujęte w spisie treści) streszczenie po polsku i po angielsku, wprowadzenie, krótki opis dotyczący motywacji i celu pracy, pięć głównych rozdziałów, w tym dwa o charakterze teoretycznym i przeglądu literatury, jeden dotyczący metodologii, jeden zawierający wyniki badań własnych Autora, a także podsumowanie. Natomiast całość uzupełniona jest także bibliografią (147 pozycji), spisem rysunków i tabel oraz spisem oznaczeń próbek. W pracy zawarto również stosowne podziękowania. Najistotniejsze rozdziały 1-5 obejmują 150 stron manuskryptu.

Jednostronicowe wprowadzenie (str. 11) ma bardzo interesujący dla czytelnika wydźwięk, a opisany wcześniejszy eksperyment dotyczący możliwości otrzymania szklistego Bi_2O_3 , co powiązано później z wprowadzeniem podczas syntezy do materiału krzemu i glinu, stanowi tak naprawdę doskonałe uzasadnienie podjęcia prac badawczych w tej tematyce. Autor rozwija tę myśl na kolejnej stronie wskazując, że szkła z układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ stanowią właściwy punkt startowy dla badań możliwości stabilizacji (również do temperatury pokojowej) fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Jednak tak naprawdę właściwy cel pracy oraz postawione hipotezy badawcze zostały sformułowane w dalszym podrozdziale 1.8 (str. 31).

Wstęp (rozdz. 1) obejmuje osiem podrozdziałów i zaczyna się od omówienia polimorfizmu tlenku bizmutu. Jest to dobrze przygotowany i wartościowy naukowo opis, który w jasny sposób przedstawia aktualny stan wiedzy odnośnie właściwości strukturalnych krystalicznych faz tlenku bizmutu. Doktorant zwięźle przedstawia kwestie dotyczące obsadzenia pozycji tlenu w strukturze, rolę wolnej pary elektronowej pochodzącej z bizmutu, polaryzowalność Bi^{3+} , a także możliwość pojawienia się wychyleń jonów tlenu z ich pozycji strukturalnych. Szczególny nacisk został położony na przedstawienie modeli strukturalnych $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, co w oczywisty sposób wynika z tematyki rozprawy doktorskiej. W dalszych podrozdziałach Autor opisał problematykę dotyczącą niestechiometrii tlenowej w tlenkach bizmutu, właściwości cienkich warstw, tzw. struktury nanoskopowe, a także zestawiał informacje odnośnie szkieł bizmutanowych oraz opisał efekt uwięzienia fazy krystalicznej w fazie szklistej, posługując się przykładem $\alpha\text{-AgI}$ uwięzionego w próbce szkła $0,78\text{AgI}\cdot 0,165\text{Ag}_2\text{O}\cdot 0,055\text{B}_2\text{O}_3$. Jak wspomniano, w podrozdziale 1.8 sformułowany został właściwy cel pracy, który dotyczy określenia natury mechanizmu odpowiadającego za stabilizację $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w matrycy szklistej. Autor postawił trzy jasno sformułowane hipotezy badawcze, które można odnieść do wpływu lepkości matrycy szklistej i pojawiających się naprężeń na lokalne warunki termodynamiczne, roli domieszek Si i Al oraz tworzenia niestechiometrycznych odmian tlenku bizmutu. Aby zweryfikować postawione hipotezy, Doktorant zaproponował wykonanie szeregu pomiarów z wykorzystaniem różnych technik badawczych, obejmujących m.in. pomiary strukturalne, składu chemicznego, badania morfologiczne, spektroskopowe, analizę termiczną, a także pomiary transportowe i optyczne.

W raczej niekonwencjonalny sposób Autor kontynuuje w kolejnym rozdziale rozważania literaturowe, które mają bardziej ogólny charakter i dotyczą szklistego stanu materii, struktury szkieł tlenkowych, a także obejmują zagadnienia z zakresu teorii zarodkowania i wzrostu, przemian fazowych oraz przewodnictwa jonowego. Z natury rzeczy omówienie tak obszernego materiału na kilkunastu stronach rozprawy pociąga za sobą konieczność wprowadzenia pewnych skrótów oraz uproszczeń. Można jednak stwierdzić, że przedstawione informacje zostały umiejętnie dobrane i stanowią wartościowe zestawienie istotnych, z punktu widzenia rozprawy, aspektów teoretycznych.

W świetle aktualnych badań należy uznać, że cel pracy doktorskiej został sformułowany prawidłowo i jasno. Postawione hipotezy badawcze trafnie korespondują z obecnym stanem wiedzy oraz stanowią uzasadnioną podstawę do realizacji zaproponowanego programu badawczego. Jednocześnie, obowiązkiem recenzenta jest przedstawienie uwag i spostrzeżeń, które nasunęły się w trakcie lektury rozprawy, w tym również odnoszących się do części teoretycznej. Zostały one przedstawione w kolejnych punktach poniżej.

Szczegółowe uwagi dotyczące części teoretycznej rozprawy:

1. Jak silnie tempo chłodzenia wpływa na zachodzenie przemian polimorficznych zestawionych na rys. 1.1?
2. W jakim stopniu granice ziaren wpływają na przewodnictwo w polikrystalicznych spiekach zawierających $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$? Przedstawienie, choć pokrótce, tej problematyki w części teoretycznej byłoby w opinii recenzenta właściwe.
3. Zarówno opis przejść fazowych (w pracy przedstawiona jest już raczej historyczna klasyfikacja Ehrenfesta), jak i mechanizmu przewodnictwa jonowego w ciałach krystalicznych i szklistych, mógłby być rozszerzony, lub przynajmniej powinien zawierać odnośniki do literatury.

Pomimo pewnych drobnych uwag sformułowanych w punktach powyżej, dokonując całościowej oceny tej części pracy, a także uwzględniając strukturę i zawartość merytoryczną dalszych rozdziałów rozprawy należy jednoznacznie stwierdzić, że mgr inż. Maciej Nowagiel posiada ogólną wiedzę teoretyczną wymaganą od kandydata ubiegającego się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Nauki Fizyczne.

Rozdz. 3 dysertacji, dotyczący metod badawczych, składa się z dziesięciu podrozdziałów, w których Autor kolejno omówił: syntezę materiałów, analizę termiczną DTA, dyfraktometrię rentgenowską XRD i neutronową ND, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego MAS NMR, mikroskopię elektronową SEM, TEM, EELS i analizę EDS, spektroskopię XAS, spektroskopię impedancyjną IS, metodykę dotyczącą określenia liczby przenoszenia jonów, spektrofotometrię UV-VIS, a także opisał podstawy naukowe dotyczące wykonanych prac z zakresu modelowania numerycznego metodą dynamiki molekularnej. Proces preparatyki próbek został opisany w sposób szczegółowy i przejrzysty (obejmując m.in. składy, warunki topienia oraz etapy dalszej obróbki termicznej). Istotnym ułatwieniem w odbiorze tej części pracy jest obecność odpowiednich zestawień tabelarycznych, porządkujących przedstawione informacje. W odniesieniu do zastosowanych technik pomiarowych zamieszczono krótkie wprowadzenia, obejmujące najpierw podstawowe, podręcznikowe informacje dotyczące danej metody, a następnie opis warunków realizacji eksperymentów oraz (w wybranych przypadkach) sposób głębszej analizy uzyskanych danych pomiarowych. Zakres i poziom szczegółowości przedstawionych informacji należy uznać za wystarczający.

Na szczególne podkreślenie zasługuje wyjątkowo szeroki zakres technik pomiarowych zastosowanych w pracy, w tym metod trudnych, wymagających zarówno opanowania zaawansowanego aparatu teoretycznego, jak i wysokich kompetencji praktycznych. Tak kompleksowo zaplanowane i przeprowadzone badania wiązały się z koniecznością intensywnej współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi, co Autor wyraźnie zaznacza przy omawianiu poszczególnych technik pomiarowych. Uwzględniając charakter badanych próbek oraz jasno określony cel badań, dobór zastosowanych metod należy uznać za w pełni trafny, a sposób zaplanowania i realizacji eksperymentów za prawidłowy i konsekwentny. W zasadzie jedynym dostrzegalnym mankamentem tej części rozprawy jest brak szerszego odniesienia do ograniczeń wykorzystywanych technik badawczych oraz do potencjalnych źródeł błędów pomiarowych.

Podsumowując tę część opinii, recenzent pragnie zaakcentować trafny dobór technik badawczych, spójny i logiczny układ zadań oraz właściwe zaplanowanie i realizację eksperymentów. Całościowa ocena tych elementów prowadzi do wniosku, że mgr inż. Maciej Nowagiel dysponuje odpowiednimi kompetencjami niezbędnymi do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Wyniki badań własnych Autora przedstawiono w rozdz. 4. Wraz z dyskusją oraz wnioskami zawartymi w rozdz. 5, stanowią one najistotniejszą część dysertacji. Pięć podrozdziałów rozdz. 4 obejmuje kolejno wstępną charakterystykę strukturalną próbek, a następnie prezentację wyników badań uporządkowaną zgodnie z trzema hipotezami badawczymi. Na podkreślenie zasługuje fakt, że każdy z podrozdziałów kończy się krótkim podsumowaniem w formie punktowego zestawienia najważniejszych obserwacji wynikających z przedstawionych w danej części prac badawczych. Częstkowe wnioski są z jednej strony bardzo pomocne, gdyż w syntetyczny sposób porządkują kluczowe obserwacje i fakty, z drugiej jednak ich pełne znaczenie ujawnia się dopiero po lekturze rozdziału 5.1, zawierającego dyskusję wyników.

Doktorant w przekonujący sposób wykazał istotne różnice w zakresie uporządkowania blisko- i dalekozasięgowego w materiałach BAS, BAS-460 oraz BAS-630, co zostało jednoznacznie udokumentowane analizą funkcji $G(r)$ (rys. 4.2). Zwrócił również uwagę na obecność dodatkowych refleksów w dyfraktogramach, wiążąc je z występowaniem nadstruktury w fazie δ - Bi_2O_3 . Jednocześnie, wykazał wysoki stopień homogeniczności próbek. Wykonane wysokotemperaturowe pomiary operando XRD umożliwiły bezpośrednią obserwację przemian strukturalnych zachodzących w badanych materiałach. W połączeniu z wynikami analiz DTA i DSC pozwoliło to na uzyskanie spójnego i stosunkowo pełnego obrazu przemian występujących w próbkach BAS oraz hBAS (tab. 4.2). Na wybranych przykładach Autor wykazał, że zakres stabilności fazy δ - Bi_2O_3 zależy od rodzaju matrycy szklistej, w której ta faza jest uwięziona. Z kolei synteza w stanie stałym nie umożliwia otrzymania analogicznych materiałów z ustabilizowaną fazą δ - Bi_2O_3 . Co interesujące, wykazano, że zewnętrzne ciśnienie (do 8 GPa) nie ma istotnego wpływu na stabilizację fazy δ , wprowadzając jedynie pewien nieporządek strukturalny. Analiza sygnału MAS NMR pozwoliła wykluczyć obecność atomów glinu oraz krzemu w fazie δ - Bi_2O_3 . Jest to bardzo istotny wynik, który w połączeniu z pozostałymi danymi pomiarowymi (np. TEM), umożliwia wiarygodne określenie struktury wewnętrznej badanych materiałów. Autor wykonał pomiary XANES, których efektem było zaproponowanie możliwości występowania jonów Bi^{5+} , co z kolei prowadzi do wniosku, że możliwe jest istnienie odstępstwa od stechiometrii tlenowej. Przeprowadzono systematyczne pomiary przewodności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur oraz wyznaczono liczbę przenoszenia dla jonów tlenu. Ponadto, symulacje komputerowe MD wykazały konieczność stosowania innego niż klasyczny potencjał oddziaływań, ale jednocześnie możliwe było pokazanie możliwości uzyskania próbki szklistej. Pytania i uwagi do tej części pracy zestawione są poniżej.

Szczegółowe uwagi dotyczące wyników badań oraz ich dyskusji:

1. Obecność nadstruktury w dyskutowanej fazie typu δ - Bi_2O_3 może wynikać z różnych przyczyn, np. ze specyficznego uporządkowania w podsioci tlenowej. W tym kontekście w dysertacji brakuje jednak szerszej analizy, która

pozwoлиłaby wykluczyć alternatywne wyjaśnienia lub wskazać przesłanki przemawiające za określoną przyczyną powstania tego uporządkowania. Oczywiście, pełne rozwiązanie struktury krystalicznej dla tej fazy stanowi bardzo duże wyzwanie.

2. Warto by było odnieść się, podając odpowiednie wyniki pomiarów SEM z mapami rozkładu pierwiastkowego EDX oraz TEM/EDX, do jednorodności badanych materiałów w różnej skali (tj. przy różnym powiększeniu). Niemniej jednak, przedstawione wyniki badań w tym zakresie potwierdzają wskazywaną homogeniczność.
3. Na jakim poziomie można określić granicę wykrywalności obecności atomów Si oraz Al w użytej metodzie MAS NMR?
4. Czy wykonano przykładowe (tj. w wybranych temperaturach) długoczasowe pomiary przewodnictwa elektrycznego?

Wnioski końcowe, przedstawione w podrozdziale 5.2, obejmują sześć kluczowych rezultatów uzyskanych w trakcie realizacji badań. Stanowią one wartościowe, syntetyczne podsumowanie najważniejszych osiągnięć pracy, wnoszących istotny wkład do aktualnego stanu wiedzy. Za zasadne należy uznać stwierdzenie Autora, że w krystalicznej fazie typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, stabilizowanej w matrycy szklistej, nie występują atomy Si ani Al, mimo że pierwiastki te stanowią podstawowe składniki wyjściowego szkła o składzie $47\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 37\text{SiO}_2$. Wykazano również, iż wyjściowy skład chemiczny w istotny sposób determinuje przebieg procesu krystalizacji oraz efekt stabilizacji fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ponadto, potwierdzono obecność nadstruktury w tej fazie. Autor wykazał także, że w badanych kompozytach i szklach część atomów bizmutu może występować na +5 stopniu utlenienia. Zmierzone maksymalne wartości przewodności całkowitej mieszczą się w zakresie ok. 10^{-5} - 10^{-4} S cm^{-1} , przy czym dominujący udział w przewodnictwie ma składowa związana z transportem jonów tlenu. Wniosek dotyczący doboru innego niż użyty potencjału oddziaływań w dalszych badaniach metodą dynamiki molekularnej ma również istotne znaczenie naukowe i praktyczne.

Lektura dysertacji pozwala też na sformułowanie następujących uwag natury ogólnej. Całościowo praca ma logiczną i przejrzystą strukturę, a jej układ sprzyja konsekwentnemu prowadzeniu wyводу naukowego. Zamieszczone rysunki i tabele są czytelne, starannie opracowane oraz trafnie ilustrują omawiane wyniki badań. Język rozprawy jest precyzyjny, klarowny i zgodny ze standardami. Autor w sposób rzetelny i uporządkowany przedstawia kluczowe informacje wynikające z przeprowadzonych pomiarów, zachowując odpowiedni poziom szczegółowości. Nieliczne drobne błędy redakcyjne i literówki nie wpływają na ogólną, bardzo dobrą ocenę strony formalnej pracy.

Na podstawie przedstawionych powyżej informacji można jednoznacznie stwierdzić, że przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także, że postawiony cel pracy został przez Autora osiągnięty.

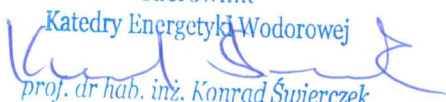
Podjęta problematyka jest interesująca i naukowo aktualna, przy czym właściwości analizowanych materiałów należą do zagadnień złożonych oraz często niejednoznacznych interpretacyjnie. Mgr inż. Maciej Nowagiel wykazał się dużą dojrzałością badawczą, przedstawiając spójną i autorską interpretację uzyskanych wyników pomiarowych. Zgłoszone w recenzji uwagi oraz pytania mają w przeważającej mierze charakter dyskusyjny i polemiczny, a ich sformułowanie nie

wpływa na ogólną, jednoznacznie pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej. Otrzymane wyniki, wraz z zaproponowaną ich interpretacją, stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny Nauki Fizyczne.

W posumowaniu recenzji stwierdzam, że praca doktorska spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020r. poz. 85 z późn. zm.). Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. inż. Macieja Nowagiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. inż. Konrad Świerczek

Kraków, 24 luty 2026

Kierownik
Katedry Energetyki Wodorowej

prof. dr hab. inż. Konrad Świerczek