



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



dr hab. inż. Beata Bochentyn, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 06.03.2026 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Nowagiela

pt. „Badania mechanizmu stabilizacji fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionej w matrycy szklistej”.

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie Uchwały nr 4/12/2025 Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej z dnia 18 grudnia 2025 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Panu mgr. inż. Maciejowi Nowagielowi.

Podstawa prawna: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U.2024.0.1571)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) *Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria środowiska górnictwo i energetyka;*
- 2) *Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;*
- 3) *Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.*

1. Informacje ogólne

Recenzowana rozprawa doktorska pana mgr. inż. Macieja Nowagiela pt. „Badania mechanizmu stabilizacji fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionej w matrycy szklistej” została opracowana w Politechnice Warszawskiej. Promotorami pracy są: prof. dr hab. Marek Wasiucionek oraz dr hab. inż. Tomasz Pietrzak, prof. uczelni. Badania przedstawione w rozprawie były sfinansowane m.in. ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu pt. „Komplementarne doświadczalne i numeryczne badania mechanizmu stabilizacji do temperatury pokojowej wysokotemperaturowej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionej w matrycy szklistej (UMO-2020/39/O/ST5/00897) realizowanego w programie PRELUDIUM BIS 2.

Praca ma charakter eksperymentalny i dotyczy badania mechanizmów odpowiedzialnych za stabilizację do temperatury pokojowej krystalicznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powstającej w matrycy szklistej.

Podjęty problem jest aktualny, ciekawy i bardzo ważny, ponieważ efekty stabilizacji struktury krystalicznej w matrycy szklistej były już obserwowane, ale niezbyt dogłębnie opisane, w innych szklach. Ponadto, interesujące jest podobieństwo krystalizującej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ do superjonowej, wysokotemperaturowej struktury $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, co budzi szczególne zainteresowanie ze względu na potencjał aplikacyjny materiału.

Przedłożona rozprawa doktorska istotnie uzupełnia istniejący stan wiedzy z zakresu nauk fizycznych, rzucając nowe światło na zrozumienie przyczyn i mechanizmów stabilizacji krystalicznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powstającej w szkło bizmutowym $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Boch

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, liczy 195 stron i składa się z 5 głównych rozdziałów oraz dodatkowo Bibliografii, Spisu rysunków i Spisu tabel. Napisana jest ona starannie, z dbałością o aspekty edytorskie i redakcyjne, choć Autor nie ustrzegł się błędów stylistycznych i pewnych kolokwializmów typu „XRD umożliwia zajrzenie w głąb struktury”, „piki dyfrakcyjne”, „natężenie” (w odniesieniu do osi y dyfraktogramów rentgenowskich) itd. Nie umniejszają jednak one wartości merytorycznej recenzowanej pracy. W dysertacji umieszczono 15 tabel, 89 rysunków oraz 142 odnośniki literaturowe. Szczególnie ciekawe jest Wprowadzenie do rozprawy, gdzie Autor w literacki sposób nakreśla przed czytelnikiem historię odkryć związanych z nanokrystalizacją w szklach, w tym wątek z jego promotorami w roli głównej. Takie nietypowe preludium do rozprawy doktorskiej skutecznie zachęca czytelnika do sięgnięcia po kolejne strony przedłożonego dzieła.

Układ pracy jest typowy. Pierwsze dwa rozdziały stanowią wprowadzenie teoretyczne i wskazują motywację, cel pracy oraz postawione hipotezy badawcze. Kolejny prezentuje wykorzystane techniki badawcze, zaś w czwartym rozdziale przedstawiono i przedyskutowano uzyskane wyniki badań. Na końcu znaleźć można podsumowanie i wnioski oraz bibliografię i odpowiednie spisy (rysunków, tabel, oznaczeń). Zastosowany podział rozprawy na poszczególne części dobrze odzwierciedla zawartość treściową, systematycznie wprowadzającą do kolejnych zagadnień dyskutowanych w pracy. Docenić należy walor dydaktyczny wprowadzenia teoretycznego do zagadnień związanych z polimorfizmem tlenku bizmutu, jak również opis podstaw fizycznych stosowanych metod badawczych. Bez wątpienia praca ta może stanowić wartościowe wsparcie dla osób dopiero zaznajamiających się z tematyką krystalizacji szkieł.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

W recenzowanej rozprawie doktorskiej zawarto 142 odnośniki bibliograficzne, z czego 102 cytowane są w części wprowadzającej („Wstęp”, „Podstawy teoretyczne” i „Metody badawcze”). Zdecydowana większość to publikacje naukowe w czasopismach z listy JCR, ale pojawiają się też odniesienia do innych rozpraw doktorskich, tematycznych książek naukowych i materiałów dydaktycznych opracowanych przez innych naukowców. Cytowane źródła są trafnie dobrane do opisywanej tematyki, a ich aktualność jest adekwatna do prezentowanych zagadnień. Jako, że historia odkryć na temat tlenku bizmutu jest bardzo długa, w pełni uzasadnione jest odnoszenie się do źródeł blisko stuletnich, które stanowiły podwaliny wiedzy w tym zakresie. Z kolei większość cytowanych pozycji bibliograficznych na temat krystalizacji w szklach bizmutowych pochodzi z ostatnich dziesięciu lat. Prezentowany przegląd literaturowy świadczy o bardzo dobrym zaznajomieniu się Autora z podjętym tematem.

3.2 Cel pracy

Mgr inż. Maciej Nowagiel za główny cel recenzowanej rozprawy doktorskiej przyjął zrozumienie i uzupełnienie istniejącego stanu wiedzy na temat przyczyn i mechanizmów stabilizacji krystalicznej fazy δ - Bi_2O_3 powstającej w szkło bizmutowym Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . Postawił hipotezy, że wśród czynników odpowiedzialnych za stabilizację struktury typu fluorytu w badanych materiałach do temperatury pokojowej można rozważyć:

Bea

- 1) Uwięzienie krystalitów fazy δ - Bi_2O_3 w matrycy szklistej. Wpływ lepkości szkła otaczającego ziarna krystaliczne oraz wywieranego przez nie naprężenia na ziarno krystaliczne powoduje zmianę lokalnych warunków równowagi termodynamicznej powodując ustabilizowanie struktury typu δ - Bi_2O_3 zamiast α - Bi_2O_3 .
- 2) Stabilizację przez domieszki, np. Si, Al, które wbudowują się w strukturę krystaliczną fazy typu δ - Bi_2O_3 .
- 3) Stabilizację poprzez jony Bi^{5+} dzięki tworzeniu niestechiometrycznej odmiany struktury typu fluorytu $\text{Bi}_2\text{O}_{3+x}$.

Postawione hipotezy były sukcesywnie weryfikowane za pomocą dobrze dobranych do tego celu metod badawczych opisanych w dalszej części recenzji. Cele pracy doktorskiej należy uznać za zrealizowane z sukcesem.

3.3 Zastosowane metody badawcze

Mgr inż. Maciej Nowagiel zbadął serię szkieł typu Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 wytworzonych poprzez topienie w dwóch rodzajach tygli: 1) porcelanowym, dzięki czemu domieszki Al_2O_3 i SiO_2 pochodziły z roztworzenia glazury tygla porcelanowego oraz 2) platynowym, gdzie ilość wprowadzanych tlenków lub ich prekursorów była kontrolowana w oparciu o pomiar masy przed wytopem. Szkła te poddano procesowi nanokrystalizacji termicznej w powietrzu w temperaturach od 430 do 730 °C przy różnym czasie trwania procesu. Niektóre próbki poddano procesowi ciśnieniowania wysokotemperaturowego. W celu zbadania wpływu domieszek na stabilizację fazy typu δ - Bi_2O_3 przeprowadzono również analogiczną syntezę szkieł w tyglach platynowych, gdzie jako tlenków szkłotwórczych użyto GeO_2 i B_2O_3 .

Tak wytworzone materiały zostały zbadane za pomocą szeregu komplementarnych, dobrze dobranych metod eksperymentalnych. Strukturę wytworzonych materiałów opisano na podstawie badań metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz dyfrakcji neutronów (ND), a wiedzy o lokalnej strukturze na poziomie atomowym dostarczyły spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego (XAS). Morfologię próbek przeanalizowano z kolei za pomocą technik mikroskopowych (SEM, HRTEM/STEM) wzbogaconych o analizę składu chemicznego (EDX, EELS), a właściwości optyczne zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii UV-VIS. Wreszcie procesy zachodzące w badanych materiałach opisano za pomocą szeregu technik dynamicznych. Metody analizy termicznej (TGA i DSC) pozwoliły określić temperaturę, charakter oraz rodzaj przemian termicznych zachodzących w badanych materiałach, dylatometria (TMA) dała wiedzę o współczynniku rozszerzalności termicznej, a wysokotemperaturowa dyfraktometria rentgenowska in situ (HT-XRD) dostarczyła informacji o przemianach struktury krystalicznej badanych układów w trakcie wygrzewania i zachodzącej nanokrystalizacji. Z kolei procesy transportu zostały opisane na podstawie pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej (IS) w szerokim zakresie częstotliwości.

Zastosowane w rozprawie techniki badawcze są komplementarne i dobrze przemyślane. Ich mnogość posłużyła Autorowi do sukcesywnego pozyskiwania wiedzy niezbędnej do weryfikacji hipotez i świadczy o dobrze zaplanowanym eksperymencie naukowym. Warto również zwrócić uwagę, że większość wykorzystanych w rozprawie metod badawczych nie była bezpośrednio dostępna w laboratorium Pana Macieja Nowagiego, ale wymagała każdorazowego nawiązania współpracy, co dodatkowo podnosi wartość prezentowanych wyników.

132-9

Stwierdzam, że przyjęty plan badawczy, zastosowane techniki charakteryzacji szkieł z wydzieleniami w postaci nanokrystalitów oraz sposób analizy wyników i oceny niepewności pomiarów są prawidłowe z punktu widzenia realizacji celów pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Nowagiewa.

3.4 Omówienie i ocena wyników badań

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera ciekawe wyniki, które zostały osiągnięte w efekcie szerokich, systematycznych i samodzielnych badań przeprowadzonych przez mgr inż. Macieja Nowagiewa. Autor przyjął trzy hipotezy badawcze zdefiniowane jako czynniki odpowiedzialne za stabilizację struktury krystalicznej typu fluorytu w badanych szkiełach bizmutowych $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ do temperatury pokojowej. Wszystkie postawione hipotezy zostały zweryfikowane na podstawie badań przeprowadzonych przez Autora.

Za najważniejsze osiągnięcia niniejszej dysertacji uważam:

- 1) Przeprowadzenie serii szerokich, systematycznych, komplementarnych badań zmierzających do stopniowej weryfikacji postawionych hipotez. Zastosowane metody badawcze są ambitne, a dostęp do nich wymagał nawiązania współpracy, tak bardzo cennej w kontekście aktualnej i przyszłej pracy naukowej. Z kolei do późniejszej interpretacji otrzymanych wyników niezbędne było nabycie nowej wiedzy i umiejętności z zakresu nauk fizycznych istotnie wykraczających poza zakres przekazywany na studiach I i II stopnia.
- 2) Potwierdzenie, że w wytworzonych szkiełach bizmutowych znajdują się nanokrystality tworzone przez atomy bizmutu i tlenu, a zakres temperaturowy występowania stabilnej fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ściśle zależy od składu chemicznego wyjściowego szkła i warunków preparatyki (możliwość sterowania temperaturą, czasem i ciśnieniem procesu).
- 3) Uzyskanie wstępnych wyników sugerujących, że w badanych szkiełach i kompozytach układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ część atomów bizmutu może występować na piątym stopniu utlenienia Bi^{5+} .
- 4) Stwierdzenie, że struktura krystaliczna fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionej w matrycy szklistej różni się od struktury wysokotemperaturowej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (występowanie tzw. nadstruktury, której szczegółowy opis wymaga dalszych badań).
- 5) Przeprowadzenie symulacji metodą dynamiki molekularnej MD oraz krytyczna ocena, że zastosowane potencjały i warunki brzegowe nie nadają się do poprawnego opisu przemian strukturalnych między odmianami polimorficznymi Bi_2O_3 (wyznaczenie ścieżki dla innych badaczy zajmujących się tą tematyką).

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja doktorska stanowi oryginalne, wartościowe rozwiązanie podjętego problemu naukowego o istotnym potencjale aplikacyjnym. Tak kompleksowa analiza potencjalnych przyczyn i mechanizmów odpowiedzialnych za stabilizację do temperatury pokojowej krystalicznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powstającej w matrycy szklistej nie była jak dotąd przeprowadzona. Mnogość i komplementarność wykorzystanych do tego celu metod badawczych świadczy o bardzo dobrze zaplanowanym eksperymencie, a krytyczna analiza otrzymanych wyników potwierdza, że mgr inż. Maciej Nowagiewa jest świadomym, dojrzałym badaczem. Nieliczne nieścisłości w analizie wyników zaprezentowanych przez Autora, rodzą kilka pytań/uwag, o których wyjaśnienie chciałabym prosić podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Beata

3.5 Komentarze i pytania

- 1) W podsumowaniu podrozdziału 4.1 Autor pisze o rozmiarach ziaren fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Czy rozmiary te wyznaczono ze zdjęć SEM? Proszę o informację, w jaki sposób i jaka jest niepewność tego pomiaru.
- 2) Jaki jest rozmiar krystalitów ziaren fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wyznaczony wzorem Scherrera z danych XRD? Jak się one mają do rozmiarów ziaren krystalitów wyznaczonych z SEM?
- 3) W podsumowaniu rozdziału 4.2 pojawia się stwierdzenie, że w obu próbkach (BAS i hBAS) następuje najpierw krystalizacja fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, następnie wzrost ziaren tej fazy, a potem odpowiednie przemiany lub krystalizacja innych faz. Nie jest jasne, na jakiej podstawie Autor wysnuł wniosek, że ziarna fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ rosną wraz z temperaturą. Uprzejmie proszę o komentarz.
- 4) W podrozdziale 4.2.5 Autor przedstawił bardzo ciekawe rozważania na temat wpływu wysokiego ciśnienia i temperatury na stabilizację fazy krystalicznej $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Dla próbki BAS zauważono, że po procesie HPHT w temperaturze 550°C przy ciśnieniu 2 GPa krystalizuje faza Bi_2SiO_5 , zaś przy ciśnieniu 8 GPa próbka pozostaje amorficzna. Czy jest możliwe, aby tak poprowadzić proces HPHT, aby skryształizowała faza typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$? Jakże, zdaniem Autora, powinny być warunki procesu dla próbki BAS, aby taki efekt zaszedł? Proszę o komentarz.
- 5) Na krzywych dylatometrycznych BAS i BAS-630 obserwowane jest charakterystyczne przegięcie w okolicy temperatury równej 240°C , które pojawia się zarówno w trakcie grzania i chłodzenia oraz przy powtarzaniu pomiaru. W rozprawie zostało ono skomentowane jako artefakt pomiarowy, choć jego powtarzalność budzi zainteresowanie. Czy takie przegięcia pojawiają się również w wynikach innych próbek badanych na tym urządzeniu? Czy jednak jego występowanie w szklach typu BAS może mieć uzasadnienie strukturalne? Proszę o komentarz.
- 6) Analiza przeprowadzona metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykazała, że w próbce BAS-630 występują krystality o rozmiarze ziaren w przedziale od kilkudziesięciu do ponad 150 nm, natomiast w podsumowaniu rozdziału 4.1 jest mowa o rozmiarze ziaren ok. 28 nm dla tej samej próbki. Jako, że nie jest do końca jasne, jak wyznaczono tę drugą wartość (pyt. nr 1), będę bardzo wdzięczna za komentarz, z czego wynikają te rozbieżności?
- 7) Bardzo interesująca jest próba wykorzystania analizy XAS do weryfikacji hipotezy na temat występowania bizmutu na wyższym stopniu utlenienia Bi^{5+} . Zadanie to zdecydowanie nie należy do łatwych, ponieważ bez połączenia z odpowiednimi symulacjami analizy te mają raczej charakter jakościowy, a nie ilościowy. Mimo to Doktorant przeprowadził dekompozycję widm absorpcyjnych i określił energię oraz natężenie sygnału trzech potencjalnych przejść elektronowych. Taka analiza daje bardzo ciekawe wyniki, a w konsekwencji i wnioski. Mam jednak wątpliwość, czy aby na pewno kalkulacja „natężenia pików α ” dla próbek hBAS i BAS jest wykonana prawidłowo. Znormalizowane widma XANES przedstawione na Rys. 4.50a i 4.50b dają subiektywne wrażenie, jakoby pole pod powierzchnią pików α było większe dla próbki BAS, a nie prawie dwukrotnie mniejsze, jak to jest opisane w dysertacji. Uprzejmie proszę o komentarz w tej sprawie.
- 8) Czy na podstawie wiedzy uzyskanej w ramach realizacji pracy doktorskiej odnośnie do wpływu różnych czynników na stabilizację fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, takich jak np. skład, warunki preparatyki (np.

metoda syntezy, temperatura, czas trwania procesu, ciśnienie), struktura matrycy itd. da się zaproponować najbardziej optymalny skład i sposób wytwarzania taki, aby materiał zawierał jak najwięcej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilnej do temperatury pokojowej? Jeśli tak, to jaki? Czy ma on szansę spełnić oczekiwania odnośnie do wysokiej przewodności jonowej i tym samym wykazać ważny potencjał aplikacyjny? Proszę o przemyślenie i komentarz na ten temat.

4. Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Nowagiela napisana jest w sposób przystępny, a dobór metod eksperymentalnych oraz dyskusja otrzymanych wyników zmierzają do stopniowej weryfikacji postawionych hipotez badawczych. Przedstawione wyżej uwagi mają jedynie charakter wskazówek, których przytoczenie wynika z obowiązków stawianych przed Recenzentką. Uwagi te w żaden sposób nie wpływają na całościowy ogląd pracy, który w oczach Recenzentki jest pozytywny. Jej rezultatem jest zbadanie właściwości strukturalnych, elektrycznych i transportowych szkieł bizmutowych z nanokrystalitami fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionymi w matrycy szklistej oraz analiza potencjalnych przyczyn i mechanizmów odpowiedzialnych za stabilizację tej fazy do temperatury pokojowej. Za bardzo wartościową uważam też krytyczną dyskusję ograniczeń wybranych metod badawczych oraz uznanie nieadekwatności niektórych analiz (np. MD) do badanego układu rzeczywistego, co świadczy o świadomości i dojrzałości Doktoranta w zakresie podjętego tematu. Bez wątplenia zagadnienia opisywane w recenzowanej dysertacji są ważne i ciekawe, a tym samym zasługują na kontynuację, zwłaszcza, że Autor sam niektóre kwestie uznaje za nie w pełni rozstrzygnięte.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Macieja Nowagiela stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z wyraźnie zarysowanym potencjałem aplikacyjnym z zakresu dyscypliny Nauki fizyczne. Praca przedstawia ciekawe, nowe wyniki, a cel sformułowany przez autora został osiągnięty. Mgr inż. Maciej Nowagiel wykazał się samodzielnością w prowadzeniu pracy naukowej oraz wiedzą i systematycznością w rozwiązywaniu problemów naukowych i technicznych. Recenzowana rozprawa spełnia wymagania zwyczajowe oraz wymagania ustawy o stopniach i tytule w zakresie sztuki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i w związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne PW o dopuszczenie mgr. inż. Macieja Nowagiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę mnogość zastosowanych w pracy, zaawansowanych metod eksperymentalnych oraz wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonej analizy oraz dyskusji, potwierdzone opublikowaniem większości wyników rozprawy w cenionych czasopismach z listy JCR (Ceramics International, Physica B: Condensed Matter, Applied Physics A, Materials), wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne PW o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Nowagiela.

Beata Bochentyn

dr hab. inż. Beata Bochentyn, prof. PG