

Dr hab. Maria Zdanowska Frączek prof. IFMPAN
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
ul Smoluchowskiego 17, 80-179 Poznań

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Kruk-Fury
pt. „**Nowe metody otrzymywania oraz badanie właściwości
strukturalnych i elektrycznych nanomateriałów
zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę δ - Bi_2O_3 ”**”

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Kruk-Fury została zrealizowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Warszawie pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Jerzego Garbarczyka. Praca została przygotowana na podstawie badań wykonanych w ramach projektu *Preludium* pt. „*Badanie stabilności termicznej, właściwości elektrycznych i strukturalnych faz Bi_2O_3 otrzymywanych w ciele stałym na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej*” finansowanego przez NCN.

Przedstawiona do recenzji Rozprawa wpisuje się w ważny obszar inżynierii materiałowej obejmującej świadome kształtowanie ściśle określonych właściwości materiałów do danych zastosowań. Głównym celem pracy było wytworzenie nanomateriałów w formie kompozytów szkło - ceramika, zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę typu δ przewodnika jonowego (Bi_2O_3), uwięzioną w matrycy szklistej oraz zbadanie strukturalnych i elektrycznych właściwości otrzymanych materiałów. Celem dodatkowym było ustalenie wpływu domieszek na proces stabilizacji fazy typu δ tlenku bizmutu. Aby zrealizować ten cel, materiały wytapiano w tyglu PtIr, kontrolując poziom domieszkowania w układach tlenkowych Bi_2O_3 (czysty) , Bi_2O_3 - Al_2O_3 , Bi_2O_3 - SiO_2 i Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 .

W fazie δ tlenek bizmutu (Bi_2O_3) jest znakomitym przewodnikiem jonów tlenu, (O^{2-}), o przewodności elektrycznej rzędu $1 \cdot \text{S/cm}$ w 750°C . Materiał ten wzbudza zainteresowanie ośrodków naukowych na świecie ze względu na potencjalne zastosowanie, jako elektrolit stały w ogniwach paliwowych działających w umiarkowanych temperaturach (IT-SOFC), czujnikach i innych przyrządach funkcjonujących w temperaturze 500 – 800°C . Istotnym czynnikiem, z punktu widzenia zastosowań, było znalezienie sposobu na ustabilizowanie fazy δ – Bi_2O_3 w niższych temperaturach tj. poniżej 750°C . W tym kontekście podjętą przez Doktorantkę tematykę badawczą należy uznać za aktualną i interesującą z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Doktorantka z podjęła udaną próbę otrzymania szkła Bi_2O_3 (co zostało potwierdzone metodami XRD) oraz dokonała jego termicznej nanokryształizacji. Należy tu wspomnieć, że tlenek bizmutu nie zalicza się do grupy dobrych materiałów szklotwórczych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autorka przedłożonej rozprawy doktorskiej opracowała technologię otrzymywania oraz scharakteryzowała utworzone materiały bazowe i kompozyty stosując szereg metod badawczych takich jak: dyfraktometrię rentgenowską (XRD), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię Ramana oraz spektroskopię impedancyjną IS, co świadczy o dużym nakładzie pracy i kompleksowym podejściu do zagadnienia.

Wykonane prace technologiczne oraz zawarte w pracy wyniki badań miały na celu analizę wpływu struktury i mikrostruktury na właściwości elektryczne nanokryształicznych próbek tlenku bizmutu.

Przedstawiona do recenzji Rozprawa jest obszernym opracowaniem (liczącym 130 stron) na który składa się 8 rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz bibliografia. Rozprawa zawiera 66 rysunków oraz 26 tabel. Tytuł rozprawy odpowiada przedstawionym wynikom badań. Pracę można podzielić na dwie części.

Pierwsza z nich (rozdziały 1 do 3) to obszerne wprowadzenie do badań. W części tej zawarto:

- 1) wstęp, w którym autorka przedstawiła główny cel i motywacje do pracy,
- 2) część literaturową, w której można znaleźć informacje na temat:
 - a) struktury makroskopowej nanomateriałów, materiałów polikryształicznych, materiałów szklistych i kompozytów,
 - b) przewodnictwa jonowego ciał stałych ze szczególnym uwzględnieniem odmian polimorficznych tlenku bizmutu;
 - c) sposobów stabilizacji faz w materiałach
 - d) problematyki stabilizacji fazy δ tlenku bizmutu

Pierwszą część pracy Autorka zamyka opisem technik badawczych wykorzystywanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Doktorantka opisała technikę dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz analizę Rietvelda, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z mikroanalizą EDX, spektroskopii Ramana i spektroskopii impedancyjnej. Opisy zawierają podstawy teoretyczne oraz podstawowe elementy konstrukcji poszczególnych przyrządów pomiarowych. Jest to skondensowany materiał przydatny dla przyszłych użytkowników tych technik pomiarowych.

W sumie dwa pierwsze rozdziały mające charakter przeglądu literatury zajmują około 50 stron Rozprawy. Niemniej, ta przeglądowa część Rozprawy może mieć znaczenie dla przyszłych adeptów nauki (studentów, magistrantów, nowych doktorantów) rozpoczynających badania naukowe w zespole, w którym zrealizowano rozprawę doktorską.

W rozdziałach 4–7 mgr inż. Paulina Kruk-Fura przedstawiła część eksperymentalną pracy.

Warto podkreślić, że w celu realizacji celów pracy, Autorka przeprowadziła jednoetapową syntezę nanokompozytów szkło-ceramika oraz materiałów ceramicznych (polikryształicznych) układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ze stabilną, w temperaturze pokojowej fazą, typu δ . Materiały wytwarzane były przy wykorzystaniu dwóch technik: techniki szybkiego

chłodzenia z fazy ciekłej *twin-rollers* oraz swobodnego chłodzenia. Mając na uwadze charakter stosowanej techniki, mgr inż. Paulina Kruk-Fura pracowała przede wszystkim nad parametryzacją procesu biorąc pod uwagę temperaturę prowadzenia wytopu oraz tempo chłodzenia.

W celu zbadania wpływu typu syntezy, jej parametryzacji oraz funkcji domieszek na mechanizm stabilizacji fazy typu δ w temperaturze pokojowej, Autorka wprowadzała do materiałów domieszki Al_2O_3 i SiO_2 . Domieszki wprowadzane były w sposób przypadkowy, przez prowadzenie wytopów w tyglach ceramicznych, oraz kontrolowany skutek topienia precyzyjne obliczonej mieszaniny tlenków w tyglach platynowo - irydowych. W celu charakteryzacji otrzymanych materiałów zastosowano następujące metody badawcze:

1. Dyfraktometrię rentgenowską z analizą Rietvelda która pozwoliła na wyznaczenie i scharakteryzowanie struktury,
2. Spektroskopie Ramana, która służyła potwierdzeniu wyniku syntezy,
3. Skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z mikroanalizą które służyły do badań mikrostruktury,
4. Analizę widm EDX, która umożliwiła ilościową i jakościową charakterystykę chemiczną próbek (identyfikacja głównych pierwiastki obecnych w próbce),
5. Spektroskopię impedancyjną do badania właściwości elektrycznych otrzymanych materiałów.

Praca zakończona jest 4-stronicowym ogólnym podsumowaniem, 3-stronicowymi wnioskami oraz bibliografią, która liczy 126 pozycji. Osobiście, zamiast tak obszernego Podsumowania oraz Wniosków przypominających podsumowanie preferuję Wnioski z najważniejszymi uzyskanymi wynikami, zwłaszcza, gdy te wyniki i ich interpretacja noszą znamiona nowości naukowej.

Dodatkowo Doktorantka umieściła w swojej pracy spis rysunków i tabel, spis publikacji, których jest współautorem, spis wystąpień konferencyjnych oraz życiorys naukowy zawierający zestawienie wszystkich osiągnięć naukowych Doktorantki. Z tego zestawienia wynika, że Doktorantka jest pierwszym współautorem 1 opublikowanego artykułu w *Applied Sciences* związanego ściśle z tematyką pracy doktorskiej. Ponadto Doktorantka jest współautorem dwóch innych opublikowanych artykułów z innej, niż praca doktorska, tematyki. Ponadto prezentowała komunikaty naukowe w formie plakatów oraz wystąpień ustnych podczas konferencji krajowych i zagranicznych (6). Była także realizatorem 4 grantów. Uważam, że ten dorobek charakteryzuje Doktorantkę, jako aktywnego i systematycznie rozwijającego się młodego naukowca.

Praca jest, moim zdaniem, znakomita pod względem eksperymentalnym. Autorka zgromadziła dużo oryginalnych i cennych danych eksperymentalnych, do uzyskania, których zastosowała kilka bardzo dobrze dobranych metod badawczych. Rezultaty przedstawione są w sposób rzetelny i nie budzący wątpliwości. Cel sformułowany przez Autorkę pracy został osiągnięty, a praca zawiera elementy nowości. Do najważniejszych rezultatów zaliczyłabym:

1. Opracowanie technologii otrzymywania nanokompozytów szklisto-ceramicznych układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ze stabilną w temperaturze pokojowej fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,

2. Opracowanie dwóch nowych metod stabilizacji fazy typu δ - Bi_2O_3 w materiałach polikrystalicznych układu Bi_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 ,
3. Zbadanie wpływu typu syntezy, jej parametryzacji oraz funkcji domieszek na mechanizm stabilizacji fazy typu δ w temperaturze pokojowej w otrzymanych materiałach.
4. Wykazanie eksperymentalnie, że możliwa jest stabilizacja fazy δ - Bi_2O_3 w temperaturze pokojowej, a zatem dużo niższej od temperatury z zakresu 730 - 825°C , określającego stabilność tej fazy w postaci polikrystalicznej.
5. gruntowne zbadanie metodą spektroskopii impedancyjnej elektrycznych właściwości nanokompozytów szkło- ceramika oraz materiałów ceramicznych (polikrystalicznych) układu Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 ze stabilną, w temperaturze pokojowej fazą typu δ .

Oceniając redakcyjną stronę pracy muszę przyznać, że Rozprawa jest zredagowana starannie. Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na: liczne literówki oraz brak pełnego opisu bibliograficznego własnych publikacji,

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Kruk-Fury pt. „*Nowe metody otrzymywania oraz badanie właściwości strukturalnych i elektrycznych nanomateriałów zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę δ - Bi_2O_3* ” spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.z018 poz. 1668 z późn. Zm). **Wnoszę, o dopuszczenie Autorki tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Mania Zdanowska-Frygand