

Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Kruk-Fury pt.  
„Nowe metody otrzymywania oraz badanie właściwości strukturalnych  
i elektrycznych nanomateriałów zawierających stabilną w temperaturze  
pokojowej fazę  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma skierowanego przez Przewodniczącą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, Pana Prof. dr. hab. inż. Tomasza Wolińskiego z Politechniki Warszawskiej z dnia 03.07.2023.

W ocenianej pracy Autorka podjęła bardzo interesującą problematykę dotyczącą możliwości otrzymywania materiałów tlenkowych, w których w temperaturze pokojowej obecna jest faza  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a więc odmiana polimorficzna tlenku bizmutu wykazująca w temperaturach wysokich bardzo dobre przewodnictwo tlenowe. Od momentu odkrycia, zarówno  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak i wiele podstawianych/modyfikowanych oraz kompozytowych materiałów pochodnych pozostaje w centrum zainteresowania fizyki i chemii ciała stałego oraz inżynierii materiałowej. Oprócz aspektów czysto naukowych, dotyczących m.in. specyficznej struktury krystalicznej, obecności różnych odmian polimorficznych oraz stabilizacji fazy  $\delta$ , podstawiania chemicznego, możliwości wytworzenia fazy szklistej, czy też samej natury bardzo wysokiego przewodnictwa jonowego, warto podkreślić również aspekt praktyczny, powiązany z możliwością zastosowania takich materiałów jako elektrolitów stałych, m.in. w wysokotemperaturowych ogniach stałotlenkowych, ale też w różnego rodzaju sensorach, elektrodach, itp. Pomimo wieloletnich badań, problematyka pozostaje nadal aktualna, a wiele z pojawiających się wyzwań nie doczekało się skutecznego rozwiązania.

Dysertacja mgr inż. Pauliny Kruk-Fury przygotowana została w języku polskim, w klasycznym układzie obejmującym streszczenie (również w języku angielskim), osiem głównych rozdziałów, bibliografię, spisy rysunków i tabel oraz uzupełnienie w postaci podziękowań i życiorysu naukowego Autorki. Wydanie książkowe liczy łącznie 144 strony, przy czym rozdziały 1-8 zajmują 112 stron.

Motywacja, zawarta w rozdz. 1, stanowi dość krótkie i nakierowane na aspekt praktyczny, ale przekonujące i ogólnie bardzo dobre uzasadnienie głębszych przyczyn podjęcia rozważanej tematyki badawczej. Niewątpliwie, rozwijające się technologie ogni paliwowych, w tym stałotlenkowych, są bardzo atrakcyjne z punktu widzenia zachodzącej transformacji energetycznej. Uzyskanie pożądanych parametrów użytkowych takich ogni, w szczególności w obniżonych temperaturach rzędu 500-700 °C, wymaga opracowania nowej generacji elektrolitów stałych, wychodzących poza klasyczne materiały bazujące na stabilizowanym tlenku cyrkonu. Stabilizacja fazy  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poniżej 730 °C stwarza możliwość uzyskania materiałów o znacząco wyższym niż np. 8YSZ przewodnictwie (czysto) jonowym, ale zagadnienie to jest nietrywialne, m.in. ze względu na możliwość redukcji jonów

bizmutu. W tym miejscu recenzent zobowiązany jest wspomnieć o pewnym mankamencie rozprawy, związanym z pojawiającym się czasem, nie do końca precyzyjnym słownictwem naukowym. Cytując Autorkę z końcowej części rozdz. 1: „(...) budowa makroskopowa materiałów, rozumiana jako stopień ich uziarnienia, czy porowatość struktury, ale także średnia wielkość uzyskanych ziaren, czyli mikrostruktura materiałów, (...)” czytelnik może odnieść wrażenie, że zarówno pojęcie „budowa makroskopowa materiałów”, jak i „mikrostruktura materiałów” nie zostały precyzyjnie określone.

Rozdz. 2 zatytułowany dość unikatowo „Wprowadzenie do badań” zawiera trzy podrozdziały, poświęcone kolejno strukturze makroskopowej materiałów, gdzie rozważane są materiały nano- i polikrystaliczne, szkliste, kompozytowe, czy też nanomateriały, przewodnictwu jonowemu w ciałach stałych, z wyszczególnieniem podstaw teoretycznych oraz odniesieniem do znanych faz tlenku bizmutu (ale w większym stopniu w aspekcie struktury krystalicznej, a w mniejszym, samemu przewodnictwu jonowemu) oraz zagadnieniom stabilizacji faz przez domieszkowanie chemiczne czy modyfikacje mikrostruktury, także w odniesieniu do  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rozdz. 2 uzupełnia ważny dla dysertacji podrozdział 2.4, w którym mgr inż. Paulina Kruk-Fura sformułowała cel pracy. Ogólnie, układ logiczny kolejnych rozdziałów oraz odpowiednich podrozdziałów jest właściwy, ich treść adekwatna do tematyki podjętej w rozprawie, a poziom naukowej dyskusji nie budzi większych zastrzeżeń. Kandydatka odpowiednio wyselekcjonowała istotne informacje, dotyczące m.in. podstaw budowy ciał krystalicznych, struktury wybranych komórek elementarnych, tworzenia materiałów amorficznych/szklistych, czy też rozwoju kolejnych generacji nanostruktur. Omówione zostały podstawowe typy zdefektowania punktowego. Pojawiło się też zestawienie podstawowych wzorów dotyczących przewodnictwa jonowego w kryształach (o wiązaniu jonowym). Ze względu jednak na dość ograniczoną objętość tej części pracy, Autorka nie uniknęła pewnych skrótów, czy uproszczeń, co w konsekwencji powoduje, że lektura części teoretycznej pozostawia pewien niedosyt. Brakuje też czasami systematyki w stosowaniu i wyjaśnianiu użytych symboli, których znaczenie staje się jasne dopiero na kolejnych stronach pracy, lub co jest bardziej uciążliwe, wymaga sięgnięcia do źródła (np. część z symboli we wzorze 2.6). Pewną rekompensatą dla czytelnika jest natomiast struktura podrozdziałów 2.2.3 oraz 2.3.3, które pomimo dość ograniczonej objętości stanowią bardzo dobre, precyzyjne i zwarte, poparte w większości aktualnymi odnośnikami literaturowymi wprowadzenie do zagadnień strukturalnych Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz problematyki stabilizacji fazy  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jest to oczywiście bardzo istotne, ze względu na tematykę dysertacji. Obowiązkiem recenzenta jest przedstawienie nasuwających się po lekturze pracy uwag, w tym również do części teoretycznej, które zestawione są w kolejnych punktach poniżej.

#### **Szczegółowe uwagi dotyczące części teoretycznej rozprawy:**

1. Jest dyskusyjne, czy rzeczywiście określenia „szkło” i „materiał amorficzny” można używać zamiennie (str. 15). W opinii recenzenta można łatwo wykazać, że to drugie sformułowanie jest szersze.
2. Łączenie w jednym podrozdziale (2.1.3) zagadnień dotyczących nanomateriałów oraz kompozytów nie wydaje się być najbardziej właściwe. Efektem takiego połączenia jest duża wybiórczość oraz stosunkowo niska wartość naukowa przedstawionych w ten sposób informacji. W opinii recenzenta raczej bardziej przydatnym byłoby skupienie się na opisie tylko kompozytów typu materiał

- amorficzny-materiał krystaliczny, a także bliższe przedstawienie, preferencyjnie w innej części, tzw. nanokompozytów.
3. Obecność np. we wzorze 2.7 czynnika geometrycznego  $f$  wymaga komentarza, w szczególności w aspekcie jak podane wzory (o charakterze raczej teoretycznym) mają się do opisu przewodnictwa jonowego w kryształach, które nie wykazują struktury regularnej. Przejście od entalpii migracji do „bariery potencjału o wysokości  $E_m$ ” wymaga komentarza, kiedy to jest możliwe. Lub formułując to zagadnienie inaczej, kiedy  $E_m$  może być traktowane jako energia aktywacji?
  4. Kiedy mogą zachodzić wspomniane „efekty krzyżowe w procesach transportu” (str. 23)?
  5. W opinii recenzenta, w części teoretycznej brakuje odniesienia się, w podobny sposób jak dla kryształów (jonowych), do przewodnictwa jonowego materiałów amorficznych.
  6. Oprócz przedstawienia sposobu powstawania defektów punktowych, warto by też było wprowadzić wybrane równowagi defektowe.
  7. Jaka jest przyczyna występowania różnych sposobów przejścia od fazy wysokotemperaturowej  $\delta$  do  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (poprzez fazy metastabilne, rys. 2.12)?
  8. Wykorzystana w pracy badawczej technika wirujących walców jest niewątpliwie bardzo interesująca, a jej wprowadzenie w części teoretycznej jest właściwe. Brakuje jednak odniesienia się do przykładowych, ale konkretnych parametrów wykorzystywanych w tej metodzie preparatyki. Dane z rys. 2.20 nie wydają się być kompletne.

Jak wspomniano powyżej, część teoretyczną pracy zamyka podrozdział 2.4 zawierający jasno i precyzyjnie sformułowany główny cel pracy, a także wylistowane trzy cele szczegółowe. Poprzedza to krótka dyskusja z poprzedniego podrozdziału, ukazująca stan badań nad możliwością stabilizacji fazy  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Warto podkreślić znaczącą rolę w tej tematyce prac powstałych w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki PW, w tym, w grupie Promotora Kandydatki. Tym bardziej trzeba docenić postawione przez mgr inż. Paulinę Kruk-Furę założenia koncepcyjne dotyczące badań, a więc wybór dwóch jednoetapowych metod preparatyki, ograniczenie temperatury oraz czasu topienia wsadów, a także odpowiedni dobór próbek do pomiarów przewodnictwa jonowego. W świetle aktualnego stanu wiedzy można ponadto stwierdzić, że cel pracy, dotyczący wytworzenia nanomateriałów o charakterze kompozytu faza szklista-faza krystaliczna, w których w temperaturze pokojowej obecna jest faza typu  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz zbadanie ich właściwości strukturalnych i elektrycznych został sformułowany w sposób właściwy. Dodatkowo, cele szczegółowe w jasny sposób dookreślają zakres rozważanych prac badawczych.

**Pomimo pewnych uwag przedstawionych w tekście oraz punktach powyżej, oceniając całościowo tę część pracy, oraz mając na uwadze strukturę i treść dalszej części rozprawy (co szczegółowo omówiono poniżej), można niewątpliwie stwierdzić, że mgr inż. Paulina Kruk-Fura prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną wymaganą dla osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Nauki Fizyczne.**

Rozdz. 3 dysertacji, zatytułowany „Metody charakteryzowania właściwości strukturalnych i elektrycznych badanych materiałów”, obejmuje cztery podrozdziały, w których kolejno zostały przedstawione użyte w ramach badań własnych Autorki techniki pomiarowe, a więc dyfraktometria rentgenowska, skaningowa mikroskopia



elektronowa, spektroskopia Ramana oraz spektroskopia impedancyjna. Znaczna część opisu w poszczególnych sekcjach poświęcona jest stosunkowo podstawowym zagadnieniom, które wprawdzie zostały poprawnie ujęte, lecz nie wychodzą poza książkowe przedstawienie podstaw danej metody. Ogólne warunki przeprowadzania danych eksperymentów badawczych zostały podane, jednak w opinii recenzenta, wartościowe byłoby też rozszerzenie opisu o pewne dodatkowe, szczegółowe informacje. Przykładowo, jaka była użyta funkcja tła w dopasowaniach w programie GSAS-II? Czy zostały wykonane pomiary kalibracyjne dla ustalenia parametrów aparaturowych celem bardziej precyzyjnego określenia wielkości kryształitów? Dlaczego nie zdecydowano się na więzy dotyczące wartości parametru  $U_{iso}$  dla różnych kationów obsadzających tę samą pozycję strukturalną? Jakże konkretnie były warunki pomiarów SEM/EDX (detektor, próżnia, napięcie przyspieszające)? Jaka była rozdzielczość w badaniach spektroskopią Ramana? Co zdecydowało o takim, a nie innym doborze elektrycznych obwodów zastępczych w dopasowaniach danych impedancyjnych? Podobnych pytań można sformułować jeszcze kilka. Należy jednak podkreślić, że w znacznej mierze są to uwagi techniczne, które wynikają raczej z ciekawości recenzenta. Natomiast uwzględniając rodzaj próbek oraz cel prac badawczych, dobór w/w metod należy uznać za właściwy, a sposób przeprowadzenia badań za odpowiedni.

Pojawiający się w opisie mankament wynika z braku, w pewnych przypadkach, bliższych informacji odnośnie możliwości pojawienia się błędów pomiarowych oraz oszacowania ich wielkości. Przykładowo, należy rozróżnić niepewność związaną z procedurą udokładniania danych strukturalnych w analizie metodą Rietvelda z ograniczeniami wynikającymi z natury techniki XRD oraz kalibracji aparatury pomiarowej. Mając świadomość ograniczeń z dostępnością do zaawansowanych metod pomiarowych, należy jednak zwrócić uwagę, że zastosowanie przynajmniej dla wybranych próbek komplementarnych technik, np. transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mogłoby pomóc w silniejszym potwierdzeniu niektórych wyników pomiarowych, a może też w zaobserwowaniu dodatkowych, ciekawych efektów.

**W podsumowaniu tej części niniejszej opinii, recenzent chciałby podkreślić prawidłowość doboru technik pomiarowych, logiczny układ zadań badawczych, a także poprawne zaplanowanie i (co dowodzi dalsza część dysertacji) wykonanie eksperymentów. Całościowo wskazuje to, że mgr inż. Paulina Kruk-Fura posiada wymaganą umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Dalsze rozdziały rozprawy doktorskiej (4-7) w której zestawione są wyniki badań własnych Autorki, stanowią jej główną część. W szczególności, rozdz. 4 poświęcony jest zagadnieniom związanym z syntezą oraz identyfikacją fazową wytworzonych nanomateriałów z obecną fazą typu  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Zgromadzone dane obejmują opis warunków preparatyki techniką wirujących walców, dane XRD zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla czterech kolejnych serii próbek, wybrane wyniki pomiarów mikrostrukturalnych, a także histogramy rozkładu wielkości ziaren otrzymane dzięki analizie mikrofotografii SEM. Rozdział uzupełniają wyniki pomiarów analizy chemicznej EDX oraz bardzo istotne dla całości dysertacji wyniki uzyskane w ramach udokładniania struktury badanych materiałów metodą Rietvelda. Dość podobną strukturę posiada kolejny rozdział, w którym omówiono rezultaty badań otrzymane dla serii próbek zawierających kontrolowaną ilość dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i/lub  $\text{SiO}_2$ . W tym przypadku Autorka zastosowała również metodę spektroskopii Ramana, co pozwoliło m.in. na identyfikację innych faz obecnych w wybranych materiałach

( $\gamma$  i/lub  $\beta$ ). Kolejny rozdział dotyczy badań stabilności termicznej, które wykonano w oparciu o pomiary wysokotemperaturowe XRD (do 775 °C). Przeprowadzona analiza dyfraktogramów pozwoliła na uzyskanie cennych informacji odnośnie temperatury rekrytalizacji, czy też zakresu stabilności fazy  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Umożliwiło to podanie cech jakimi powinna charakteryzować się próbka, które sprzyjają zwiększeniu zakresu stabilności wspomnianej fazy. Mniej obszerny rozdz. 7 dotyczy interpretacji uzyskanych wyników badań całkowitego przewodnictwa elektrycznego wybranych próbek, w ramach których Autorka określiła również energię aktywacji procesu transportu jonowego. Szkoda, że Kandydatka nie pokusiła się o bardziej rozwiniętą analizę, w tym np. określenie zmian udziału poszczególnych składowych przewodnictwa w funkcji temperatury.

Lektura rozdziałów 4-7 pozwala sformułować następujące spostrzeżenia. Całościowo układ jest logiczny, zestawione rysunki i tabelą są czytelne i dobrze obrazują diskutowane wyniki. Użyty w opisie język jest precyzyjny i dość ścisły naukowo. Ilość drobnych błędów i literówek jest stosunkowo niewielka. Pojawiające się pytania do tej części dysertacji wymieniono poniżej.

#### ***Szczegółowe uwagi dotyczące wyników badań oraz ich dyskusji:***

1. Podane np. w tab. 4.3 wartości odchylenia standardowego są stosunkowo duże w porównaniu do odpowiednich, obliczonych wartości średniego rozmiaru ziaren. Skąd to wynika?
2. Badania EDX (np. rys. 4.13) wykonano dla stosunkowo dużego obszaru próbek. Czy również lokalnie, w ramach dokładności metody, skład pierwiastkowy był homogeniczny?
3. Jak można interpretować stosunkowo duży rozrzut wyznaczonych wartości  $U_{iso}$ ?
4. Proszę o komentarz odnośnie dość wysokich wartości błędu dopasowania stałych sieci badanych materiałów.
5. Czy można wskazać zależność pomiędzy składem chemicznym badanych próbek i ich mikrostrukturą, a poszczególnymi składowymi przewodnictwami?

W rozdz. 8 mgr inż. Paulina Kruk-Fura zestawiła podsumowanie wyników badań właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz elektrycznych dla rozważanych serii materiałów. To cenne dla czytelnika, syntetyczne zestawienie informacji, uzupełnione jest również o opis otwartych zagadnień, będących wskazówką dla kierunku dalszych, potencjalnych badań. Wnioski końcowe Autorka przedstawiła w podrozdziale 8.2 w formie 11 punktów, które wynikają bezpośrednio z dyskusji wyników badań. Można zgodzić się z Kandydatką oraz potwierdzić, że w ramach realizacji prac badawczych zostały opracowane nowe metody stabilizacji fazy typu  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obecnej w temperaturze pokojowej w nanokompozytach z fazą szklistą; zaproponowano dwie nowe metody stabilizacji wspomnianej fazy  $\delta$  w układach polikrystalicznych Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; określono, dzięki analizie metodą Rietvelde, właściwości strukturalne badanych serii materiałów, wprowadzając parametry dotyczące kształtu ziaren i/lub naprężeń; określono parametry mikrostrukturalne; wyznaczono graniczną temperaturę stabilności fazy  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obecnej w badanych próbkach; zaproponowano mechanizm stabilizacji, z istotną rolą wprowadzonych domieszek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>; wyznaczono przewodnictwo jonowe próbek oraz energię aktywacji procesów transportu, a także zaobserwowano ciekawy efekt związany z dyfuzją tlenu przez (kontaktującą się) porowatą elektrodę platynową.

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

Podjęta przez Autorkę tematyka jest ciekawa, a właściwości badanych materiałów są często trudne w interpretacji. Mgr inż. Paulina Kruk-Fura sprostowała tym trudnościom, podając autorską interpretację wyników pomiarowych. Pojawiające się uwagi oraz pytania mają w znaczącej mierze charakter polemiczny i nie wpływają istotnie na pozytywną opinię recenzenta odnośnie pracy doktorskiej. Uzyskane przez Autorkę wyniki oraz interpretacja stanowią znaczący wkład do dyscypliny Nauki Fizyczne. Ponadto, rezultaty badań mogą mieć też znaczenie praktyczne w aspekcie rozwoju materiałów charakteryzujących się wysokim przewodnictwem jonowym tlenu.

**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. Pauliny Kruk-Fury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

prof. dr hab. inż. Konrad Świerczek

Kraków, 31 sierpnia 2023

PRODZIEKAN  
ds. Współpracy i Nauki  
  
prof. dr hab. inż. Konrad Świerczek