

Dr hab. Małgorzata Adamczyk-Habrajka
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Ul. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Katowice, dn. 16 maja 2025 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Daniela Pawła Jaworskiego

pod tytułem

„Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe” [„Structure, microstructure and electrical properties of high-entropy perovskite oxides exhibiting proton conductivity”]

przygotowanej pod kierunkiem : Prof. dr hab. inż. Marii Gazdy – promotor

Dr. inż. Tadeusza Miruszewskiego – promotor pomocniczy

Inżynieria materiałowa, jako dziedzina nauki, składa się z wielu kierunków rozwojowych. Jednym z nich są wysokoentropowe materiały ceramiczne. Koncepcja wysokiej entropii została zaczerpnięta z dziedziny stopów metali i po raz pierwszy została zaproponowana przez Yeh i współautorów w 2004 roku. Natomiast pierwsza stabilizowana entropowo ceramika została otrzymana przez Rosta i współautorów w 2015 roku poprzez syntezę jednofazowego materiału (MgCoNiCuZn)O. Ceramiki wysokoentropowe wykazują wyjątkowe właściwości, takie jak wysoka stabilność fazowa, niskie przewodnictwo cieplne, niski przyrost wielkości ziaren. Cechuje je również duża wytrzymałość w porównaniu do tradycyjnych materiałów jednoskładnikowych. Za właściwości te odpowiedzialne

są cztery podstawowe efekty: wysokiej entropii konfiguracyjnej, odkształcenia sieci krystalicznej, powolnej dyfuzji oraz tzw. cocktail effect. Ceramika o wysokiej entropii to nowatorski rodzaj materiałów zawierających nie mniej niż pięć różnych kationów i anionów. Ich różnorodność składu i struktury otwiera nowe możliwości w projektowaniu materiałów o właściwościach dedykowanych pod konkretne zastosowania. Są to materiały interesujące nie tylko z punktu widzenia potencjalnych aplikacji, ale również z punktu widzenia badań podstawowych. Fakt ten stał się powodem ogromnego zainteresowania eksploracją tych materiałów. Niebagatelną rolę w badaniach nad ceramicznymi materiałami o wysokiej entropii odegrał zespół pod kierownictwem Pani Prof. dr hab. inż. Marii Gazdy. Zainteresowania jego członków skupiły się między innymi na materiałach o strukturze perowskitu. Związki perowskitowe o wzorze ABO_3 , w których A i B są kationami o różnych stopniach utlenienia i promieniach jonowych, a podsieć tlenowa może wykazywać znaczne odchylenia od stechiometrii, są szczególnie podatne na modyfikacje poprzez różnorodne podstawienia. Robert M. Hazen w swoim artykule pod tytułem „Perovskites” napisał:

„Struktura perowskitu tak łatwo poddaje się zmianom, że minerały grupy perowskitu zachowują się niczym gąbka pochłaniająca obce atomy różnych pierwiastków, które nigdy nie są włączane z taką łatwością w struktury innych minerałów.”

Dlatego też są one idealnymi materiałami do kształtowania wybranych właściwości, np. elektrycznych, poprzez zastosowanie wielu składników, co wykorzystał w swojej dysertacji Pan magister inżynier Daniel Paweł Jaworski. Jego praca doktorska pod tytułem *„Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe”* świetnie wpisuje się w opisane powyżej nowoczesny trendy badań. Promotorem pracy doktorskiej jest Pani prof. dr hab. inż. Maria Gazda, będąca uznanym w środowisku naukowym specjalistą w zakresie badań nad materiałami ceramicznymi, w tym ceramiką charakteryzującą się wysoką entropią, o czym świadczą liczne publikacje i ich dane bibliometryczne. Promotorem pomocniczym w tym przewodzie jest natomiast Pan dr inż. Tadeusz Miruszewski. Rozprawa napisana została w języku angielskim i liczy 135 stron. Pierwszy rozdział pracy pt. *„Introduction and aim of this work”*, zgodnie z tytułem, wprowadza czytelnika w świat związków charakteryzujących się wysoką entropią i zapoznaje z celem pracy, którym jest synteza i badanie nowej grupy tlenków cechujących się średnią i wysoką entropią konfiguracyjną oraz występowaniem przewodnictwa protonowego. Bazą wszystkich omawianych w pracy związków jest

znany od dawna perowskitowy cyrkonian baru. W mojej opinii cel pracy został sformułowany jasno i konkretnie. Doktorant nie do końca poradził sobie natomiast z zaakcentowaniem tezy pracy. Czytelnik musi uważnie przeczytać pierwszy rozdział, żeby ją zauważyć. Autor pisze „*Zastosowane zostanie podstawienie akceptorowe w celu wywołania powstawania wakansów tlenowych i zapewnienia pojawienia się przewodnictwa protonowego*”. W mojej opinii zdanie to stanowi tezę pracy, a dalsze części pracy można uznać za próbę jej obrony zwieńczoną sukcesem.

W kolejnym rozdziale pracy, pod tytułem „*High – entropy materials*”, Doktorant dokonuje syntetycznej, lecz precyzyjnej analizy różnego typu materiałów o wysokiej entropii. Charakterystykę tą rozpoczyna od stopów tzw. HEAs (High Entropy Alloys), by następnie płynnie przejść do omówienia efektów odpowiedzialnych za szczególne właściwości tego typu związków. W dalszej części rozdziału Autor dokonuje przeglądu literaturowego ceramicznych materiałów tlenkowych cechujących się wysoką entropią. Rozdział kończy prezentacja metod obliczania teoretycznej wartości entropii konfiguracyjnej.

W rozdziale trzecim Doktorant przedstawił w syntetyczny sposób mechanizmy przewodzenia ładunku elektrycznego w materiałach o strukturze perowskitu oraz w materiałach tlenkowych, a następnie przeszedł do omówienia zagadnienia przewodnictwa protonowego w kontekście dyskutowanych materiałów.

Rozdział czwarty jest poświęcony materiałom o strukturze perowskitu. Autor rozpoczyna od informacji ogólnych, by następnie skupić się na opisie wpływu różnych modyfikatorów, w tym między innymi jonów z grupy lantanowców, na wartość przewodnictwa elektrycznego związku bazowego $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$.

W mojej opinii powyżej opisana część pracy, często nazywana częścią literaturową, jest spójna i dobrze przemyślana. Nie zawiera zbędnych informacji. Warto podkreślić, że w obliczu ogromu literatury przedmiotu niełatwo jest wyselekcjonować jedynie te informacje, które ukazują drogę Autora do sformułowania tezy oraz określenia celów pracy. Umiejętność taka świadczy o zdolności do krytycznej analizy materiału źródłowego i stanowi wyraz dojrzałości naukowej Pana magistra inżyniera Daniela Pawła Jaworskiego.

Rozdział piąty rozpoczyna część eksperymentalną pracy. W pierwszym podrozdziale Autor opisuje warunki technologiczne otrzymywania materiałów ceramicznych, jednak do tej pory czytelnik nie

wie na jakie dokładnie składki zdecydował się Autor. W mojej opinii wygodnym dla czytelnika byłoby w tym miejscu zamieścić rozdział 6.1 wraz z tabelą 6.1. Nie jest to oczywiście błąd, tylko pewna niedogodność, na którą muszę zwrócić uwagę z recenzenckiego obowiązku. Ponadto, w mojej opinii stechiometryczne ilości tlenków wziętych do reakcji powinno nazywać się substratami (ponieważ ulegają one przemianie w czasie reakcji), a nie reagentami (co jest terminem nieco szerszym i oznacza zarówno substancje biorące udział w reakcji, jak również katalizatory reakcji i produkty reakcji). Moje wątpliwości budzi również dodanie NiO jako dodatku poprawiającego spiekalność – czy tlenek niklu nie wpływa na właściwości fizyczne (w tym przewodnictwo) produktu końcowego? W mojej ocenie należałoby w tej części pracy jasno zaznaczyć, które z opisywanych w pracy składów posiadają domieszkę tlenku niklu. W dalszych podrozdziałach Pan magister inżynier Daniel Paweł Jaworski dokonuje krótkiej charakterystyki zastosowanych metod pomiarowych. I w tym miejscu, znów z obowiązku, muszę przypomnieć Doktorantowi, że prace naukowe zarówno w języku polskim, jak i angielskim pisze się w stronie biernej. Nie używa się formy osobowej: „*In my doctoral research...*” (strona 44). Pomijając to drobne niedociągnięcie, na szczególną uwagę zasługuje podrozdział opisujący metodykę pomiarów właściwości elektrycznych. Autor w przejrzysty i rzeczowy sposób przedstawił alternatywne podejścia pomiarowe, jednocześnie jasno uzasadniając wybór zastosowanych przez niego metod. Jednocześnie szkoda, że nie poświęcił więcej czasu na opisanie metody wyznaczania przewodnictwa całkowitego, co uczyniłoby rozdział 6.7.1 bardziej zrozumiałym.

Zasadniczą częścią pracy jest końcowy szósty rozdział, w którym Autor zawarł analizę wyników swojej pracy badawczej. W podrozdziale pierwszym Doktorant dokonuje analizy wyników pomiarów XRD w temperaturze pokojowej. Zauważa, że w badanych materiałach, oprócz fazy głównej, można zidentyfikować fazy resztkowe. Pozycje refleksów dodatkowych (nie odpowiadających strukturze perowskitu) pochodzą od tlenków metali, które powinny zajmować pozycję w podsieci B struktury krystalicznej perowskitu. Autor występowanie faz resztkowych tłumaczy odchyleniami od założonej stechiometrii, które – jak wskazuje – mogą wynikać z parowania baru podczas procesu syntezy. W związku z tym nasuwa się pytanie, czy Autor miał na myśli proces parowania, czy raczej sublimacji? Uprzejmie proszę o szczegółowe przedstawienie mechanizmów towarzyszących rozkładowi węglanu baru oraz przekształcaniu się jego produktów w jony lub atomy baru, które następnie mogą ulegać odparowaniu. Ponadto zwracam uwagę Doktoranta na nieścisłość związaną z dodatkiem tlenku niklu. Mianowicie w podrozdziale 5.1 *Solid-state synthesis* na stronie 43 Autor

wspomina o dodaniu 1% wagowego NiO, podczas gdy w podrozdziale 6.2.1 *Phase analysis* oznajmia, że już 1 % molowy okazał się wystarczającym do osiągnięcia wymaganej gęstości względnej. Proszę o uściślenie informacji o ilości dodanego tlenu niklu. Ponadto należy zauważyć, że Autor wykazuje się pewną niedbałością w zakresie stosowanego nazewnictwa. Przykładowo, w odniesieniu do rysunku 6.5 Autor stwierdza, iż przedstawia on parametry mikrostruktury uzyskane w wyniku dopasowania metodą Rietvelda. Metoda Rietvelda pozwala wyznaczyć parametry struktury krystalicznej, takie jak stałe sieciowe, objętość komórki elementarnej i wielkość krystalitów. I pozostając jeszcze przez chwilę przy krystalitach, muszę zaakcentować rażącą rozbieżność pomiędzy opisem osi na rysunku 6.5 a i c, a opisem tego rysunku zamieszczonym powyżej. Autor naprzemiennie używa pojęcia rozmiarów ziaren i rozmiarów krystalitów. W oparciu o metodę dyfrakcji rentgenowskiej można wyznaczyć jedynie rozmiar krystalitów. Tylko w nielicznych przypadkach rozmiary krystalitów pokrywają się z rozmiarami ziaren. W mojej ocenie nie dotyczy to materiałów ceramicznych omawianych w recenzowanej dysertacji.

Kolejny podrozdział zawiera analizę wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej wykonanych w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do około 800°C dla próbek suchych i uwodnionych. Autor zauważa istotną różnicę w wartościach parametru sieciowego wyznaczonego w temperaturze pokojowej dla próbki H40 suchej i uwodnionej. Analizując rysunek 6.7 można zauważyć, że różnica ta występuje również, w mniejszym stopniu, w próbce H38. Proszę o wskazanie możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za zaobserwowane różnice.

W podrozdziale 6.3 Doktorant opisuje wyniki pomiarów dylatometrycznych. Powołując się na rysunek 6.9 stwierdza, że zależność dL/L_0 jest liniowa, a nachylenie linii jest porównywalne do nachylenia obserwowanego w przypadku temperaturowych zależności stałej sieciowej wyznaczonej z wysokotemperaturowych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. I tu powstaje pewna nieścisłość, bo sam Autor zauważa, że w obu przypadkach możemy mówić o dwóch prostoliniowych odcinkach (nisko i wysokotemperaturowym) różniących się nachyleniami. O ile w przypadku pomiarów rentgenowskich różnica między obszarem nisko i wysokotemperaturowym jest widoczna na rysunku 6.7, o tyle w przypadku pomiarów dylatometrycznych prezentowanych na rysunku 6.9 granica ta jest prawie niezauważalna. Autor powinien podać temperaturę/zakres temperatur, w którym następuje zmiana nachylenia.

Interesującą i starannie opracowaną częścią pracy jest podrozdział 6.4, w którym Doktorant przedyskutował wyniki badań omawianych materiałów ceramicznych za pomocą metody rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XANES oraz EXAFS. Autor podejmuje dyskusję i próbę interpretacji wyników w oparciu o liczne doniesienia literaturowe. Ciekawym wnioskiem wieńczącym ten rozdział jest stwierdzenie, iż obecność defektów typu $V_O^{\bullet\bullet}$ wokół jonów w pozycji B może sprawiać, że odpowiadające im oktaedry są bardziej podatne na deformację.

W kolejnym etapie badań Pan mgr inż. Daniel Paweł Jaworski przystąpił do analizy mikrostruktury badanych materiałów ceramicznych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyniki tej części pracy zostały przedstawione w podrozdziale 6.5 zatytułowanym *Scanning Electron Microscopy*. Autor informuje, że do obserwacji wykorzystano próbki wcześniej użyte w pomiarach spektroskopii impedancyjnej. Informacja ta budzi pewne wątpliwości, ponieważ standardową praktyką jest wykonywanie obserwacji mikrostruktury przed nałożeniem elektrod. Mechaniczne usuwanie elektrod wiąże się z trudnymi do usunięcia zabrudzeniami powierzchni. Stąd moje pytanie: W jaki sposób zostały przygotowane powierzchnie/przełomy próbek do badań mikrostrukturalnych? Chciałabym również zwrócić uwagę Doktoranta na niefortunność stwierdzenia „*The scale is set to the same magnification for easier comparison in all figures*”. W pomiarach przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego ustawia się powiększenie, a nie skalę. Gdy badania wszystkich próbek prowadzimy przy jednakowym powiększeniu, automatycznie możemy porównywać wielkości ziaren na obrazach SEM. Podczas lektury tego podrozdziału nasunęło mi się kilka dodatkowych pytań, które – w mojej ocenie – wymagają doprecyzowania lub uzupełnienia ze strony Autora:

- którą z zaprezentowanych mikrostruktur Autor uważa za najlepszą?
- co Autor rozumie pod pojęciem „firm sintering”?
- w jaki sposób zostały oszacowane rozmiary ziaren dla próbek H1 oraz H2?

W kolejnym podrozdziale przedstawiono wyniki analizy EDS, które pozostają spójne z obserwacjami uzyskanymi na podstawie obrazów zarejestrowanych przy użyciu elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

W dalszej części rozprawy Pan mgr inż. Daniel Paweł Jaworski przedstawił wyniki badań dotyczących zmian masy próbek rejestrowanych podczas izotermicznych przełączeń pomiędzy

powietrzem suchym a wilgotnym. Autor powiązał obserwowaną zmianę masy ze stężeniem jonów akceptorowych w próbce, a co za tym idzie – z koncentracją wakansów tlenowych. Ciekawym wkładem do pracy i stanu wiedzy jest podrozdział 6.6.2, w którym, na podstawie badań termograwimetrycznych, Autor wyznacza stężenie defektów protonowych w różnych temperaturach oraz wartość parametrów termodynamicznych procesu uwadniania. Przeprowadza szeroką dyskusję uzyskanych wartości. W mojej opinii jest to wartościowy wkład w wiedzę o procesie uwadniania perowskitowych materiałów ceramicznych.

Kluczową częścią rozprawy jest podrozdział 6.7, w którym Autor analizuje właściwości elektryczne badanych materiałów, czyli zagadnienia o fundamentalnym znaczeniu dla przewodników jonowych. Choć część ta jest bez wątpienia interesująca i niezwykle wartościowa naukowo, jej mankamentem jest brak opisu procedury postępowania z danymi pozyskanymi w oparciu o metodę spektroskopii impedancyjnej. Doktorant na rys. 6.46 prezentuje trzy wybrane zależności części urojonej impedancji od części rzeczywistej wraz z opisującymi je elektrycznymi układami zastępczymi, po czym przechodzi do opisu zależności temperaturowej przewodnictwa elektrycznego omawianych próbek. Czytelnik może jedynie domyślać się, że przewodnictwo zostało wyznaczone na podstawie analizy danych impedancyjnych. Pomimo tego niedoprecyzowania, dalsza analiza wspomnianych zależności, obejmująca wyznaczenie energii aktywacji procesów przewodnictwa w zakresie niskich i wysokich temperatur, została przeprowadzona w sposób prawidłowy i zasługuje na uznanie. Na uwagę zasługuje również podjęta próba interpretacji uzyskanych wyników w oparciu o chemię defektów. W dalszej części podrozdziału 6.7 Autor porównuje temperaturowe zależności przewodnictwa całkowitego mierzone w powietrzu suchym oraz wilgotnym i prowadzi, w oparciu o aktualny stan wiedzy literaturowej, rzeczową dyskusję na temat przyczyn zaobserwowanych różnic. Niemniej interesującą częścią omawianego podrozdziału jest analiza temperaturowych zależności przewodnictwa elektrycznego ziaren i granic ziarnowych zmierzonego w warunkach suchego i wilgotnego powietrza. Również w tym miejscu Autor prowadzi ciekawą dyskusję. Opierając się na modelu zaproponowanym przez Fleig'a oszacowuje m.in. potencjał granic ziarnowych. Niemniej interesujące są kolejne fragmenty omawianego rozdziału, w których Doktorant analizuje wyniki dyfuzji tlenu i wody w wybranej próbce H40. Szkoda jednak, że we wstępie do tej części pracy nie zostały jasno przedstawione przesłanki, które skłoniły Autora do wyboru właśnie tego składu do pogłębionych badań.

Rozdział 7, zatytułowany „*Conclusions*”, stanowi podsumowanie dysertacji, w którym Autor w sposób zwięzły, lecz przekonujący, przedstawia główne osiągnięcia swojej pracy badawczej. Pewnym niedociągnięciem tego rozdziału, które może utrudniać lekturę, jest całkowita zmiana przyjętej wcześniej nomenklatury próbek. Dotychczas poszczególne składy oznaczano symbolem H z numerem, do czego czytelnik zdążył się przyzwyczaić. Tymczasem w podsumowaniu zastosowano inne oznaczenia, takie jak np. 10-B, co wymaga ich ponownego odszyfrowywania i wprowadza niepotrzebne zamieszanie.

Całość pracy kończy rozdział „*Bibliography*”, w której Autor zaprezentował 192 pozycje literaturowe. W zdecydowanej większości Doktorant odnosi się do aktualnej, światowej literatury przedmiotu dysertacji. Większość cytowanych prac pochodzi z renomowanych wydawnictw naukowych i dotyczy bezpośrednio tematyki dysertacji. Bez wątpienia, tak licznie i poprawnie wykorzystane w recenzowanej rozprawie materiały źródłowe dowodzą, że Pan magister inżynier Daniel Paweł Jaworski posiada zdolność do selektywnej i wnikliwej analizy podjętej tematyki badawczej. Warto zauważyć, że Doktorant nie odwołuje się w dysertacji do własnych publikacji naukowych, mimo że część z nich tematycznie pokrywa się z przedmiotem rozprawy. Można przypuszczać, że wynika to z nadmiernej skromności Autora. W imieniu Doktoranta pozwolę sobie jednak zaznaczyć, że posiada on dorobek godny uznania — Pan mgr inż. Daniel Paweł Jaworski jest współautorem 11 artykułów naukowych, które były cytowane łącznie 105 razy (stan na dzień 02.05.2025, według bazy Scopus).

Wniosek końcowy

Podsumowując należy stwierdzić, że Pan magister inż. Daniel Paweł Jaworski podjął się realizacji ambitnej i ciekawej tematyki, zsyntezował dużą grupę materiałów o skomplikowanym składzie chemicznym, a następnie przeprowadził zakrojone na szeroką skalę, kompleksowe badania wykorzystując szerokie spektrum metod. Doktorant wykazał się znajomością aktualnej literatury przedmiotu, a także wiedzą teoretyczną w zakresie inżynierii materiałowej. Ponadto na kartach rozprawy pokazał, że posiada umiejętność prowadzenia prac badawczych, gdyż realizacja tak złożonego zadania nie byłaby możliwa bez zdolności właściwego planowania pracy. Przedstawione przeze mnie uwagi, pytania oraz komentarze nie wpływają na wysoką wartość naukową rozprawy doktorskiej oraz jej pozytywną ocenę. Mają one na celu jedynie zainspirowanie Pana magistra inżyniera Daniela Pawła Jaworskiego do dalszego rozwoju naukowego. Uzyskane wyniki i płynące

z nich wnioski stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i przyczynią się do rozwoju wiedzy na temat wysokoentropowych materiałów ceramicznych o strukturze perowskitu. Dlatego też **stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa magistra inżyniera Daniela Pawła Jaworskiego zatytułowana „Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe” („Structure, microstructure and electrical properties of high-entropy perovskite oxides exhibiting proton conductivity”)** spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno – technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Małgorzata Adamczyk - Habrajska