



Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH

Wydział Energetyki i Paliw

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego**

pt. „*Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe*”

zrealizowanej pod kierunkiem promotora,

prof. dr hab. inż. Marii Gazdy

oraz promotora pomocniczego,

dr inż. Tadeusza Miruszewskiego

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej w Gdańsku.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
tel. +48 12 617 55 44, e-mail: zheng@agh.edu.pl

- 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.

2. Charakterystyka i opis rozprawy doktorskiej

2.1. Charakterystyka pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego dotyczy syntezy wieloskładnikowych tlenków na bazie cyrkonianu baru o strukturze perowskitu i określenia szeregu właściwości fizykochemicznych otrzymanych nowych związków. Temat pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego wpisuje się dobrze w nurt nowatorskich badań nad opracowaniem nowych tlenków wysokoentropowych/wielopierwiastkowych i przewodników pontonowych dla nowej generacji ogniw paliwowych stałotlenkowych. W pracy, wytworzono metodą syntezy w fazie stałej 5 średnio-entropowych materiałów $\text{BaZr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (gdzie B = Ce, Y, Yb, In i Sm) oraz 2 wysokoentropowe perowskity $\text{BaZr}_{0,125}\text{Hf}_{0,125}\text{Sn}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{Y}_{0,125}\text{Yb}_{0,125}\text{Sm}_{0,125}\text{In}_{0,125}\text{O}_{2,75}$ i $\text{BaZr}_{0,1}\text{Hf}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{Ce}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Sm}_{0,1}\text{In}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{2,7}$. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych wielopierwiastkowych materiałów zostały systematycznie przebadane przy użyciu m. in. dyfrakcji rentgenowskiej, dylatometrii, rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, obrazowania skaningowym mikroskopem elektronowym, termograwimetrii, kalorymetrii typu drop-solution, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz relaksacji przewodnictwa elektrycznego. Doktorant zastosował zaawansowane metody badawcze, w szczególności rentgenowską spektroskopię absorpcyjną. W pracy, Autor położył duży nacisk na analizę termodynamicznych parametrów uwodnienia i określenie

parcjalnych przewodności elektrycznych. Wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej są interesujące i oryginalne.

2.2. Szczegółowa charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego jest opracowaniem napisanym w języku angielskim – liczy 135 stron, zawiera 73 rysunki i 24 tabel. Struktura pracy doktorskiej jest typowa dla tego rodzaju opracowań naukowych, jeżeli chodzi o podział na część literatury oraz część badań własnych Autora. Rozprawa doktorska zawiera listę skrótów i symboli. Praca doktorska jest napisana przejrzystie i została podzielona na kilka rozdziałów. Można wyróżnić część zawierającą krótki wstęp (rozdział 1), zakończony przedstawieniem celów pracy i zakresu rozprawy doktorskiej. Kolejna część pracy doktorskiej przedstawia stopy wysokoentropowe, tlenki wysokoentropowe oraz metody określania entropii konfiguracyjnej (rozdział 2, podrozdział 2.1-2.3). Rozdział 3 pracy, zawiera opis transportu ładunku w przewodzących tlenkach oraz mechanizmów przewodzenia protonów. W Rozdziale 4 przedstawiono tlenki perowskitu oraz przewodnictwo elektryczne wybranych przewodników protonowych $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$. W rozdziale metodyki badań (rozdział 5) przedstawiono metodę syntezy materiałów oraz podstawy teoretyczne wykorzystane w badaniach właściwości fizykochemicznych materiałów, a także zastosowane techniki pomiarowe. Główną część rozprawy doktorskiej (rozdział 6) stanowią przeprowadzone badania i wyniki, oraz ich analizy i dyskusje. Rozdział 7 pracy doktorskiej podsumowuje wykonane badania oraz płynące z nich wnioski. Do rozprawy doktorskiej dołączono spis rysunków i tabel. W kolejnym rozdziale przedstawiono bibliografię zawierającą 192 pozycje naukowych.

2.3. Ocena rozprawy doktorskiej

W niniejszej pracy doktorskiej zbadano wpływ wprowadzenia wielu kationów do perowskitu BaZrO_3 (w celu opracowania nowych średnioentropowych / wysokoentropowych tlenków) na właściwości fizykochemiczne (m.in. właściwości strukturalne, właściwości termiczne, mikrostruktury materiałów i właściwości transportowe) otrzymanych nowych wielopierwiastkowych materiałów. Cel rozprawy jest zdefiniowany przez Autora w pracy. Analiza literaturowa przygotowana przez Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego zajmuje 19 stron i w mojej ocenie obejmuje ważne aspekty dla dalszej części rozważań naukowych. Badania przeprowadzone w pracy doktorskiej udowadniały tezy rozprawy. Metodyka badań została poprawnie przyjęta. Badania zostały przeprowadzone ze znajomością problematyki badawczej, zaopatrzone w poprawnie zinterpretowane wyniki. Świadczy to o dojrzałości naukowej Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego oraz wysokim potencjalne do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Całość pracy doktorskiej została dobrze podsumowana i została zakończona najważniejszymi wnioskami wynikającymi z osiągnięć badawczych. Oceniając pozytywnie niniejszą pracę doktorską, pozwolę sobie na kilka szczegółowych uwag do dyskusji:

- 1) W mojej ocenie, gdyby Doktorant w rozdziale 1 pracy jeszcze bardziej pogłębił wstęp, a także precyzyjniej przedstawił cele rozprawy doktorskiej, hipotezy oraz zakres zadań badawczych pracy, rozdział ten byłby znacznie pełniejszy i ciekawszy dla czytelników.
- 2) Tytuły podrozdziałów 6.1–6.7 z rozdziału „Wyniki i dyskusja” są powtórzeniem tytułów podrozdziałów 5.1–5.7 z części „Metodyka badań”. Czytelnik może odczuwać niedosyt z powodu zbyt mało kreatywnego podejścia do nazewnictwa rozdziałów przeznaczonych na wyniki i dyskusję. Na przykład tytuły odnoszące się do właściwości struktury krystalicznej, rozszerzalności termicznej czy

mikrostruktury materiałów mogłyby się lepiej sprawdzić w rozdziale poświęconym analizie rezultatów badań.

- 3) W podrozdziale 6.5, większość obrazów SEM przedstawia bardzo porowatą powierzchnię, szczególnie rysunki 6.24–6.28. Niestety, na podstawie zaprezentowanych obrazów SEM czytelnik może nie być w stanie stwierdzić, że otrzymane próbki są bardzo gęste. Czy Autor mógłby uprzejmie wyjaśnić to zjawisko?
- 4) Jeżeli zaproponowane materiały wielopierwiastkowe mogłyby zostać zastosowane jako nowe materiały elektrolitowe dla ogniw stałotlenkowych, stabilność elektrolitów czy ich właściwości transportowe (przewodnictwo) w warunkach redukcyjnych również są bardzo interesujące dla czytelników.
- 5) W kwestii edytorskiej, Doktorant niestety nie ustrzegł się pewnych błędów literowych, zwłaszcza w części poświęconej literaturze.
- 6) Ubolewam, że Autor pracy doktorskiej nie pochwalił się istotnym dorobkiem publikacyjnym obejmującym tematykę tej rozprawy. Czy Doktorant byłby uprzejmy przestawić artykuły opublikowane zawierające wyniki naukowe będące podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej.

3. Wniosek końcowy

Przedstawione w niniejszej recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego. Prezentuje ona ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie naukowej Inżynieria Materiałowa. Zadania badawcze umożliwiające rozwiązanie problemów będących przedmiotem rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane. Autor pracy doktorskiej uzyskał interesujące wyniki badań o dobrej wartości naukowej, które mogą zostać w przyszłości wykorzystane do projektowania wydajnych przewodników protonowych dla ogniw stałotlenkowych. Na



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

podkreślenie zasługuje fakt, że Pan mgr. inż. Daniel Jaworski jest współautorem wielu artykułów opublikowanych w indeksowanych czasopismach. Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Daniela Jaworskiego pt. *„Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe”* jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego i wnosi nowe informacje do dotychczasowego stanu wiedzy. **Spełnia ona 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 r. 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.**

Z wyrazami szacunku,

dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
tel. +48 12 617 55 44, e-mail: zheng@agh.edu.pl