



Warszawa, dn. 12 maja 2025 r.

dr hab. inż. Wojciech Wróbel, prof. PW
Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Daniela Jaworskiego

pod tytułem Structure, microstructure and electrical properties of high-entropy perovskite oxides exhibiting proton conductivity ; *Struktura, mikrostruktura oraz właściwości elektryczne wysokoentropowych tlenków perowskitowych wykazujących przewodnictwo protonowe*

przygotowanej pod kierunkiem:

Prof. Marii Gazdy

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;
- 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

Rozprawa wpisuje się w dwa bardzo aktualne tematy badawcze współczesnych badań materiałowych – nowej generacji materiały o wysokiej entropii oraz nowe materiały o strukturze perowskitu. Związki wieloskładnikowe, które charakteryzują się wysoką entropią, posiadają unikatowe właściwości fizyczne nieobserwowane w prostszych układach. Wśród wieloskładnikowych tlenków poszukuje się także nowej generacji przewodników jonowych, które mogłyby poprawić funkcjonowanie nowoczesnych urządzeń elektrochemicznych takich jak np. ogniwa paliwowe. Z drugiej strony unikatowa struktura perowskitu umożliwia wbudowywanie w nią bardzo różnych



atomów zmieniając przy tym właściwości powstałego materiału. Związki o strukturze perowskitu mogą mieć świetne właściwości magnetyczne, dielektryczne, mogą charakteryzować się wysokim przewodnictwem elektronowym, jonowym, protonowym czy mieszanym. Zainteresowanie tymi tematami widać zarówno na konferencjach naukowych, we wnioskach grantowych jak i oczywiście w publikacjach naukowych.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Je nie mam kompetencji aby oceniać poprawność gramatyczną czy ortograficzną języka angielskiego, ale moim zdaniem praca napisana jest dobrym angielskim. Tekst czyta się dobrze, a niedociągnięcia językowe (jeżeli były) nie zaburzały przekazu. Przede wszystkim jednak chciałbym podkreślić, że zdania są logiczne a informacje przekazywane są precyzyjnym językiem.

Zgodnie z opisem zawartym w rozdziale wstępnym, celem pracy doktorskiej mgr inż. Daniela Jaworskiego było otrzymanie i charakteryzacja grupy przewodników protonowych o strukturze typu perowskitu cechujących się wysokim nieporządkiem strukturalnym (wysokiej entropii) uzyskanym poprzez wprowadzenie w jedno z położów kationowych (położenie B) wielu kationów w ilościach równomolowych. Tak zdefiniowany cel pracy należy uznać za bardzo ogólny i jednocześnie łatwy do realizacji. Szkoda, że do tego ogólnego celu nie zostały dodane cele szczegółowe, które mogłyby pomóc porządkować wyniki uzyskane w pracy.

W pierwszych częściach pracy (Rozdziały 2, 3 i 4) Doktorant przedstawia podstawowe informacje na temat przewodników jonowych i protonowych, perowskitów oraz materiałów wysokoentropowych. Ten przegląd literaturowy napisany jest dobrym językiem naukowym świadczącym o zrozumieniu tematyki. Być może czasem chciałoby się dostać jeszcze więcej informacji, być może czasami oczekiwałbym nie tylko wskazywania ciekawej publikacji, ale także syntetycznego wskazania najważniejszych wyników zawartych w danej publikacji. Ale z drugiej strony mam świadomość, że taka konstrukcja ułatwia utrzymanie klarowności przekazu zawartego w przeglądzie literaturowym. Oprócz przytoczenia szeregu informacji o badanych materiałach Doktorant wielokrotnie podejmuje próby swoistego generalizowania, znajdowania wspólnych elementów różnych publikacji, wyciągania bardziej ogólnych wniosków dotyczących perowskitów albo wysokoentropowych tlenków, które należy uznać za trafne.

Przegląd literaturowy generalnie uwzględnia informacje literaturowe istotne dla prawidłowej interpretacji wyników opisywanych w części eksperymentalnej pracy. Omówione zostały m.in. czynniki wpływające na koncentrację i dystrybucję protonów w strukturze tlenków, opisano model transportu protonów, wprowadzono i wyjaśniono wskaźnik Goldschmidta opisujący stabilność związków o strukturze typu perowskitu, czy też znaczenie dużych polaryzowalnych kationów dla transportu protonowego. Doceniam, że w tym przeglądzie mgr Daniel Jaworski umiejętnie podkreśla także fizyczne i chemiczne podstawy opisywanych właściwości materiałów.

W przeglądzie literaturowym zabrakło mi jednak trochę informacji na temat potencjału aplikacyjnego przewodników protonowych. W celach pracy Doktorant podkreśla, że wyniki pracy



dostarczą wiedzy istotnej także dla zastosowań aplikacyjnych tych protonowych przewodników jonowych. Dlatego dobrze byłoby poznać przewidywania w czym mogłyby być lepsze badane przewodniki protonowe od tych istniejących i tych aktualnie wykorzystywanych w ogniwach paliwowych.

Rozdział 5 zawiera zarówno informacje o metodologii otrzymywania badanych związków jak i o metodach ich charakteryzacji. Charakteryzując otrzymane materiały stosowano wiele różnorodnych i komplementarnych technik badawczych umożliwiających charakteryzację zmian struktury (oprócz klasycznej dyfrakcji rentgenowskiej także rentgenowską spektroskopię absorpcyjną oraz dylatometrię) zmian właściwości elektrycznych (spektroskopię impedancyjną oraz relaksacji przewodnictwa elektrycznego), a także obrazowanie SEM, termograwimetrię czy też kalorymetrię typu drop-solution. Być może niektóre z opisów metody charakteryzacji mogłyby być bardziej zwięzłe oraz być może praca mogłaby zyskać na przejrzystości gdyby część procedur była wylistowana w formie bulletów a nie ciągłym tekstem? Taki układ mógłby ułatwić wyszukanie faktycznych parametrów pomiarów jakie były stosowane podczas eksperymentów, które trudno było czasem odnaleźć. Charakterystyka metod badawczych, ale przede wszystkim wyniki i analizy znajdujące się w kolejnych rozdziałach, wskazują na dobre zrozumienie stosowanych narzędzi. Już na etapie opisu metod eksperymentalnych wyraźnie widać także, że metody spektroskopii absorpcyjnej będą stanowiły metodę kluczową dla badań realizowanych w pracy.

Zasadniczą część pracy stanowi Rozdział 6, gdzie przedstawione oraz omówione są wyniki wszystkich technik badawczych stosowanych przez Doktoranta. W pracy przygotowano, metodą reakcji w ciele stałym, 7 składów, przy czym dwa składy (H1 - $\text{BaZr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ oraz H2 - $\text{BaZr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$) mają sens pomiarów referencyjnych i są odtworzeniem próbek badanych i opisywanych w literaturze. Dodatkowo w pracy przygotowano trzy inne pięcio-składnikowe tlenki (oznaczenie 5B), dla których 5 różnych kationów w ilości równomolowej obsadza położenie kationowe B w strukturze perowskitu (H20 - $\text{BaZr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, H22 - $\text{BaZr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ oraz H25 - $\text{BaZr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$). Oprócz tego przygotowano także próbki 8B i 10B, w których odpowiednio 8 oraz 10 kationów obsadza położenie B (H38 - $\text{BaZr}_{0.125}\text{Hf}_{0.125}\text{Sn}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{Y}_{0.125}\text{Yb}_{0.125}\text{Sm}_{0.125}\text{In}_{0.125}\text{O}_{2.75}$ oraz H40 - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Hf}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.7}$).

W Rozdziale 6 pojawia się uzasadnienie dla doboru takiego zestawu kationów w badanych tlenkach wieloskładnikowych. Wydaje się jednak, że taka dyskusja i uzasadnienie dla doboru kationów domieszki powinno być częścią motywacji i celów szczegółowych pracy. Pewnego rodzaju trudnością jest to, że zgodnie z metodologią zaproponowaną przez Doktoranta, opartą na wskaźniku Goldschmidta, tylko dwie badane w pracy próbki, ośmioskładnikowa 8B oraz dziesięcioskładnikowa 10B, są próbkami wysokoentropowymi. Próbki pięcioskładnikowe określa się mianem średnioentropowych. W przypadku tak wąskiego zakresu składów spełniających kryterium wysokoentropowe trudno wyciągać wnioski na temat materiałów wysokoentropowych generalnie i pozostaje skoncentrować się na możliwie pełnej charakteryzacji tych dwóch składów.



W moim odczuciu najważniejszymi wynikami pracy, z racji na wagę wyciąganych wniosków oraz unikatowość stosowanych analiz, są wyniki badania metodą spektroskopii absorpcyjnej XANES i EXAFS oraz badania procesu uwodnienia. W wielu publikacjach dotyczących tlenków wysokoentropowych podkreśla się, że właściwości tych materiałów wynikają zarówno z czynnika entropowego związanego z mnogością i różnorodnością kationów (tutaj świetnie sprawdzają się techniki eksperymentalne, które uśredniają wynik – czyli np. dyfrakcja rentgenowska XRD) jak i z właściwości poszczególnych kationów, w szczególności preferowanych koordynacji poszczególnych kationów (tutaj niezastąpione są techniki absorpcyjne takie jak EXAFS i XANES, które dostarczają informacji na temat lokalnego otoczenia kationów). Tak więc należy docenić dobry dobór i komplementarność zastosowanych w rozprawie technik badawczych.

Uzyskane w pracy wyniki metod absorpcyjnych pozwoliły m.in. skorelować zmiany energii wiązania ze zmianą efektywnego stanu utlenienia wynikającą z różnej ilości luk tlenowych. Dzięki analizie XAS można było także określić otoczenia poszczególnych kationów i np. wykazać, że kationy Zr przyjmują otoczenia oktaedryczne, które w grupie tlenków pięcioskładnikowych praktycznie nie zmieniają się niezależnie od składu. Wykazano większą koncentrację luk tlenowych wokół Zr dla próbki H2 (klasycznej) niż dla próbki H22 (średnioentropowa B5). Z kolei badanie krawędzi Ti (dobra do badania krawędź absorpcji gdyż kation Ti występuje każdej z badanych próbek) jest bardzo przydatne, bowiem pozwala porównywać poszczególne próbki. Bardzo wyraźnie widoczne są różnice w widmach EXAFS dla próbek B5, B8 oraz B10 a wyniki wydają się potwierdzać, że gdy zmienia się liczba kationów w układzie, to zmieniają się koordynacje kationów.

Doceniam elementy dyskusji, w których łączone były wyniki uzyskane za pomocą kilku technik badawczych. Przykładowo na stronie stronach 73 i 74 zamieszczona jest ciekawa dyskusja chemicznych i strukturalnych różnic i podobieństw pomiędzy próbkami B5, B8 i B10, która opiera się zarówno na analizie wyników spektroskopii absorpcyjnej jak i dyfrakcji rentgenowskiej. Dyskusja ta uwzględnia wiele czynników w tym długość i siłę wiązań oraz koordynacje kationów w tym deformacje polyedrow. Wyniki spektroskopowe dla wysokoentropowych próbek B8 i B10 wskazują na istnienie najdłuższych wiązań Ba-O, co się dobrze koreluje z wynikami XRD i analizą Rietvelda, gdzie również dla tych próbek stałe sieci były największe.

Szkoda, że taka dyskusja nie została wyróżniona w tekście. Wydaje mi się, że praca by zyskała, gdyby tego typu analizy zostały zebrane w rozdziale typu „discussion”.

Analizy danych absorpcyjnych poparte są dobrym przeglądem literaturowym, który umiejętnie uwiarygodnia wnioski wyciągane na podstawie danych eksperymentalnych. W moim przekonaniu ten podrozdział najlepiej pokazuje, że Doktorant posiada niezbędne kompetencje merytoryczne do pracy naukowej i analizy danych eksperymentalnych. Widać, że Doktorant badaniom spektroskopowym poświęcił dużo pracy i dobrze rozumie uzyskane wyniki.

Aby zachować przejrzystość prezentowania wyników i wnioskowania wiele zespołów badawczych często omawiania w publikacjach jedynie wybrane i charakterystyczne dane eksperymentalne. Doktorant także stosuje w pracy takie podejście. Istotne jest jednak, aby w pracy naukowej, jaką jest



doktorat, zawarte były „wszystkie” dane umożliwiając czytelnikowi samodzielną ocenę, czy ten omawiany skład/przebieg/wynik faktycznie jest typowy albo charakterystyczny. Uwaga dotycząca prezentowania „wszystkich” danych odnosi się zarówno do „wszystkich” badanych składów / próbek jak i „wszystkich” pomiarów. Oczywiście te wszystkie dane nie muszą być w głównym tekście i mogą (a często nawet powinny) znajdować się w appendixach. Niestety czytając pracę kilkakrotnie zabrakło mi części informacji i w dalszej części kilka takich przypadków postaram się przywołać.

Rolą recenzenta jest nie tylko podkreślać mocne strony pracy, ale także wskazać nieuniknione niedociągnięcia albo wejść w dyskusję naukową dotyczącą prezentowanych wyników. Poniżej zamieszczam szereg bardziej szczegółowych komentarzy do pracy z prośbą o ustosunkowanie się Doktoranta do tych uwag:

- Proszę o wyjaśnienie metodologii wybierania obszarów LT oraz HT, w szczególności dla przebiegów mocno „zakrzywionych”. Problem ten powtarza się w kilku zestawach danych pomiarowych. Przykładowo, uzyskanie wiarygodnych współczynników rozszerzalności TEC na podstawie danych XRD zdeteminowane jest określeniem zakresu temperatur, dla których widać obszary liniowe i dla których przeprowadzone będzie dopasowanie liniowe. To będzie miało wpływ na wiele dalszych analiz i wniosków np. na tabelę 6.4 lub wykres 6.8. Należy podkreślić, że dla takich „zakrzywionych” danych jak np. Rys. 6.7 dla wszystkich analizowanych składów można by narysować linię wiodącą o takim samym kącie nachylenia (identyczny TEC), która z dobrą dokładnością będzie modelować przebieg $a(T)$, choć pewnie te „dobre” dopasowanie dla każdej z próbek dotyczyć będzie trochę innego zakresu temperatur. Można również ustalić jeden wspólny zakres temperatur w którym przeprowadzane będzie dopasowanie linią prostą, ale w tym podejściu w zależności od „zakrzywienie” będziemy mieli różną jakość dopasowania oraz różnych kąt nachylenia.
- Prosiłbym również o komentarz jak należy rozumieć TEC prezentowany dla niskich temperatur (LT). TEC, jak sama nazwa wskazuje dotyczy wyłącznie rozszerzalności temperaturowej. A więc nie wiem czy ma sens wyznaczać nachylenie w niskich temperaturach, gdzie zachowanie próbki zdominowane jest przez wychwyt wody, a więc jest znacząco zmodyfikowane przez rozszerzalność chemiczną (chemical expansion).
- Dla pomiarów rentgenowskich w funkcji temperatury analiza została przedstawiona wyłącznie dla przebiegu grzania. Szkoda, że przeprowadzono analizy także podczas chłodzenia. Analiza przebiegu zmian stałej sieciowej $a(T)$ dla cyklu chłodzenia dla danych rentgenowskich pozwoliłaby na lepsze porównanie współczynnika rozszerzalności TEC wyznaczonego za pomocą dwóch metod – na podstawie danych dylatometrycznych oraz na podstawie danych rentgenowskich. Zaobserwowane różnice w tych zestawach danych Doktorant tłumaczy (słusznie) przygotowaniem próbek (proszek i pastylka), ale to być może jeszcze ważniejszą przyczyną rozbieżności jest analizowanie innego stanu próbki wynikającego z tego jaką historię termiczną miała próbka, czy była grzana czy chłodzona.



- Prosiłbym również o wyjaśnienie jak przygotowywane były próbki dla pomiarów dylatometrycznych – czy analogicznie jak w przypadku próbek rentgenowskich były również przepłukiwane wilgocią przed pomiarami termicznymi?
- W przypadku danych strukturalnych szczegółowo omówione są dwa różne typy zachowań i jako przykłady (exemplary) pokazuje H1 i H40, ale początkowo czytelnik niestety nie wie, które jeszcze próbki zachowują się tak jak charakterystyczna próbka H1 a które jak H40. Akurat w przypadku danych rentgenowskich trochę dalej pokazane są wszystkie przebiegi ale mam wrażenie, że lepsze byłoby operowanie od ogółu do szczegółu – czyli najpierw pokazać wszystkie próbki (rys 6.7) i na podstawie tego wykazać, że składy H1 i H40 są charakterystyczne i dlatego będą dalej szczegółowo analizowane.
- Poprosiłbym o komentarz dotyczący wychwyty wody widocznego w pomiarach rentgenowskich. W jakich warunkach (w zamkniętej komorze?) prowadzone były pomiary w funkcji temperatury? Skąd i dlaczego miałyby pojawiać się wychwyty wody przez próbkę, która najpierw była przepłukiwana wilgotnym powietrzem w dość wysokiej temperaturze 300 C a następnie mierzona w normalnej (suchej) atmosferze. Wielka szkoda, że Doktorant nie zmierzył próbki w więcej niż 2 cyklach skoro także w drugim grzaniu ciągle obserwowany był wychwyty wody.
- Prosiłbym o wyjaśnienie dlaczego został przygotowany wykres TEC w funkcji promienia jonowego (rys 6.8)? I nie tylko chodzi mi o konkluzję Doktoranta, że wyniki przedstawione na tym wykresie nie układają się w żaden trend, ale raczej jaką hipotezę Doktorant chciał sprawdzić przygotowując tego typu wykres.
- Moim zdaniem w pracy powinien być zamieszczony model struktury, który Doktorant wykorzystywał w dopasowaniach Rietvelda, a nie tylko odwołanie do bazy COD. Oparcie się na modelu z bazy jest jak najbardziej słuszne, ale powinno być rozszerzone o pokazanie go w pracy. Jest to istotne w szczególności, że model musiał się zmieniać w zależności od ilości i typu kationów występujących w badanych próbkach.
- Na podstawie termogravimetrii izotermicznej wyciągnięto wniosek o istnieniu dwóch typów luk tlenowych, aktywnych w procesie wychwyty wody oraz inertnych. Czy dałoby się oszacować jaka jest proporcja jednego i drugiego typu luk?
- W pomiarach elektrycznych tylko wybrane próbki były badane i analizowane – jaki był klucz ich doboru? Szkoda, że w przykładowych wykresach Nyquista pokazano różne składy i różne stopnie uwodnienia, bowiem czy zmianie tylu parametrów trudno ocenić ewolucję widm.
- Prośba o wyjaśnienie czy wykresy typu Arrheniusa (rys. 6.47) przedstawia dane dotyczące grzania czy chłodzenia? Czy próbki przygotowywane były do pomiarów w jakiś szczególny sposób – tak jak to miało miejsce w XRD, gdzie przed pierwszym pomiarem były uwadniane? Bowiem historia próbki jest ważna i wpływa na mierzone właściwości.
- W pracy przedstawiona jest ciekawa analiza właściwości elektrycznych korzystająca z modelu J. Fleig'a. Doktorant wyznacza wiele ciekawych parametrów ale trochę zabrakło mi uzasadnienia czemu akurat ten model został użyty i w jaki sposób można skorzystać z wyznaczonej wielkości typu długość Debye czy grubość space charge layer?



- Kilka ważnych technik badawczych dających ważne informacje o właściwościach elektrycznych – np. analiza przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu, albo wilgotności albo pomiary relaksacji elektrycznych ale szkoda że to tylko dla jednej próbki. Ta próbka H40 (B10) jest dobrze scharakteryzowana ale trudno o dalsze generalizowanie wyników.
- Czy Doktorant prowadził jakieś badania, które mogłyby powiedzieć coś o powtarzalności procedury przygotowania próbek i o powtarzalności uzyskiwanych właściwości? Mam na myśli, że badane próbki są wieloelementowe z małymi naważkami składowych tlenków co może generować niepewności, rozbieżność składu rzeczywistego od nominalnego a w konsekwencji niepowtarzalne właściwości fizyczne.
- Dla potrzeb pomiarów elektrycznych niezbędne było przygotowanie próbek o odpowiednio wysokiej gęstości i dlatego zasadne było zastosowanie czynnika spiekającego w postaci tlenku niklu, który bardzo poprawił gęstości przygotowanych próbek. Zabrakło mi jednak dyskusji jak ten czynnik spiekający wpływał na wyniki uzyskiwane w poszczególnych metodach badawczych. Czy sprawdzono czy nikiel nie wbudował się w strukturę?

Z informacji dostępnych bazach danych (w pracy ani dokumentacji nie ma niestety załączonego CV Doktoranta) mgr inż. Daniel Jaworski jest współautorem 11 publikacji recenzowanych dotyczących przewodników protonowych, z czego 2 publikacje są ściśle powiązane z tematyką wieloskładnikowych przewodników protonowych o strukturze perowskitu. W żadnej z tych publikacji nie jest pierwszym autorem.

3. Wniosek końcowy

Przedstawiona rozprawa mgr inż. Daniela Jaworskiego zawiera wiele ciekawych i oryginalnych wyników. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz szeroką wiedzą teoretyczną dotyczącą materiałów przewodzących protonowo.

Podsumowując stwierdzam, że 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 wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Wojciech Wróbel