

dr hab. inż. Tomasz Brylewski, prof. AGH  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 17.05.2019

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	24.05.2019
L. dz.	27/WFT:MS/5N/2019
Zał.	—

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Winiarza

pt:

***"Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu  
i tytanianu itru"***

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Politechniki Gdańskiej w Gdańsku

(pismo Dziekana Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

z dnia 26.04.2019r.)

Tworzenie nowych materiałów o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, mających istotny wpływ na nasz rozwój cywilizacyjny, stanowi wspólny obszar badawczy dla inżynierii materiałowej oraz **współczesnej fizyki**. Niewątpliwie do tej grupy materiałów zaliczyć należy ceramiczne przewodniki jonowe, które stanowią ważną grupę funkcjonalnych materiałów o szerokich zastosowaniach użytkowych. Nowoczesne urządzenia elektrochemiczne, takie jak stałotlenkowe elektrolizery SOEC czy ogniwa paliwowe SOFC bądź też czujniki i separatory gazowe to najbardziej znane przykłady możliwości aplikacyjnych tychże materiałów.

Spośród szerokiej gamy materiałów ceramicznych charakteryzujących się wysokim przewodnictwem jonowym na szczególną uwagę zasługują pirochlory oraz fluoryty o wysokim stopniu zdefektowania, które zwyczajowo rozpatruje się jako uporządkowane "superstruktury" fluorytu z deficytem tlenu. Tego typu tlenki są przedmiotem badań poznawczych nie tylko dla "materiałowców", ale także dla **fizyków**. Wynika to z faktu, że wprowadzanie domieszek do dwóch podsieci kationowych w sposób istotny modyfikuje nie tylko mikrostrukturę tych materiałów, ale także ich właściwości optyczne, magnetyczne i elektryczne. Ze względu na podobieństwo struktury krystalicznej

większość materiałów z tej grupy może tworzyć ze sobą substytucyjne roztwory stałe w bardzo szerokim zakresie stężeń poszczególnych składników.

Pan mgr inż. Piotr Winiarz poświęcił w/w materiałom swoją rozprawę doktorską, pt. "*Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu i tytanianu itru*". Tematyka poruszana w pracy dotyczy jednej z ważniejszych grup materiałów funkcjonalnych, jakimi są wysokotemperaturowe ceramiczne przewodniki jonowe zdolne do przewodzenia zarówno jonów tlenowych, jak i wodorowych. Z uwagi na specyficzne warunki eksploatacji urządzeń elektrochemicznych, kryteria doboru materiałów do ich konstrukcji muszą być rygorystycznie przestrzegane. Istnieje zatem uzasadniona potrzeba sprawdzenia przydatności niezbadanych jak dotąd w tym aspekcie pirochlorów oraz zdefektowanych fluorytów poddanych odpowiedniej modyfikacji chemicznej. W przypadku recenzowanej pracy wybór padł na niobiany itru  $Y_3NbO_7$  i tytaniany itru  $Y_2Ti_2O_7$  wraz z ich roztworami stałymi. Pierwszy ze związków chemicznych krystalizuje w tzw. strukturze zdefektowanego fluorytu, zaś drugi posiada strukturę pirochloru. Cechą charakterystyczną obu tych związków, która *de facto* przesądziła o ich wyborze, jest obecność w nich wakancji tlenowych, wynikających z niecałkowicie obsadzonej podsięci tlenowej. Ponadto istnieje możliwość kontrolowania koncentracji defektów w tych związkach dzięki wprowadzeniu do struktury różnych jonów lub cząsteczek (np. wody) w szerokim zakresie stężeń bez ryzyka spowodowania w nich przemian fazowych. W świetle tych faktów istnieją realne przesłanki wskazujące na możliwość wytwarzania z tych materiałów mieszanych przewodników tlenowo-protonowych, które mogą być rozważane jako potencjalne materiały elektrolitowe do nowej generacji podwójnego ogniwa paliwowego typu PCFC-SOFC o dużej gęstości mocy.

Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania mgr inż. Piotr Winiarz zdecydował się przebadać w ramach swojej pracy doktorskiej dwie grupy materiałów, a mianowicie:

- niobian itru domieszkowany tytanem o wzorze sumarycznym  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$  w zakresie składu  $0 \leq x \leq 0,2$  oraz,
- roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru o wzorze sumarycznym  $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$  w zakresie składu  $0 \leq x \leq 1$ .

W czasie, gdy Doktorant rozpoczynał swoje badania, w literaturze przedmiotu istniały jedynie nieliczne, niekiedy niekompletne, dane dotyczące struktury krystalicznej i wpływu chemicznego domieszkowania na właściwości transportowe tej specyficznej grupy związków. Zatem wybór tematu pracy należy uznać za w pełni uzasadniony, tak że

względów poznawczych, jaki aplikacyjnych. Wpisuje się on także w nurt tematyki badawczej realizowanej w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej, kierowanej przez prof. Marię Gazdę, wybitnej specjalistki w zakresie wytwarzania i charakteryzowania materiałów ceramicznych.

Teza pracy doktorskiej opiera się na założeniu, iż zmodyfikowanie struktury defektowej niobianu itru tytanem, a także otrzymanie jednofazowego roztworu stałego na bazie niobianu itru i tytanianu itru w określonym zakresie stężeń dodatku tytanu, powinno wpłynąć korzystnie na ich właściwości fizykochemiczne, przekładając się zarazem na odpowiednio wysokie przewodnictwo jonowe składowej protonowej. Wysokie przewodnictwo protonowe tych materiałów jest cechą niezwykle pożądaną ze względów aplikacyjnych.

Aby udowodnić postawioną tezę pracy Autor zaproponował obszerny program badawczy, którego realizacja wymagała od Niego wiedzy z różnych dyscyplin naukowych, począwszy od nauki o procesach ceramicznych, poprzez chemię ciała stałego, a na fizyce ciała stałego skończywszy. Ponadto Autor musiał wykazać się dużym doświadczeniem w zakresie charakteryzowania materiałów przy użyciu zaawansowanych technik badawczych stosowanych w inżynierii powierzchni ciała stałego.

W mojej ocenie przyjęte przez mgr inż. Piotra Winiarza główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel i teza zostały sformułowane prawidłowo.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska, licząca ogółem 110 stron, tradycyjnie podzielona została na dwie części: studialną i doświadczalną. Statystycznie około 85% objętości pracy przypada na tę najważniejszą, czyli "eksperymentalną" część pracy. Część studialna poprzedzona została 2,5-stronicowym streszczeniem zredagowanym w języku polskim i angielskim, wykazem skrótów i symboli użytych w pracy, po którym został sformułowany cel i teza pracy. Część literaturowa pracy, licząca 13 stron, składała się z trzech rozdziałów, w których przytoczono 41 pozycji literaturowych. Wśród poruszonych zagadnień znalazły się:

- przewodnictwo jonowe oraz chemia defektów punktowych w krysztalach z uwzględnieniem defektów protonowych w materiałach tlenkowych,
- struktura i właściwości elektryczne niobianu itru oraz wpływ domieszkowania na jego właściwości fizykochemiczne,
- struktura i właściwości elektryczne tytanianu itru oraz charakterystyka fizykochemiczna roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru.

Druga część pracy doktorskiej zawierała: obszerny opis szerokiego spektrum zastosowanych metod badawczych, preparatyki materiałów użytych do badań, wyniki badań właściwości strukturalnych, termicznych i elektrycznych próbek wraz z ich dyskusją oraz sformułowane na ich podstawie wnioski. Na końcu rozprawy zamieszczony został zbiór piśmiennictwa ze 103 pozycjami literaturowymi, z których 1 to praca własna Autora. Do pracy dołączony został spis rysunków i tabel, obejmujący odpowiednio 52 oraz 15 pozycji.

Pierwszy rozdział części literaturowej pracy stanowił zwarty przegląd literatury naukowej dotyczącej podstawowych pojęć z tematyki przewodnictwa jonowego kryształów ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień odnoszących się do wpływu temperatury i ciśnienia na równowagę defektów punktowych kryształów jonowych z grupy daltonidów i bertolidów. W tym fragmencie pracy Doktorant zawarł także informacje na temat mechanizmu tworzenia i transportu defektów protonowych w materiałach tlenkowych. Recenzent pragnie zwrócić uwagę na fakt, że zagadnienia związane z chemią defektów punktowych w kryształach jonowych zostały omówione na poziomie podręcznikowym, niemniej jednak Autor przy ich analizowaniu odniósł się także do najnowszych prac z tej dziedziny. W recenzowanej pracy zwraca uwagę niezbyt poprawnie przyjęte nazewnictwo w odniesieniu do niektórych defektów punktowych sieci krystalicznej. Zdaniem recenzenta poprawny termin określający luki kationowe lub anionowe to "wakancje", a nie "wakanse".

W rozdziałach 3 i 4 Autor na sześciu stronach przedstawił aktualny stan wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych niobianu itru i tytanianu itru. Rozdziały te stanowią ważne opracowanie z punktu widzenia realizacji celu pracy dotyczące struktury krystalicznej i przewodnictwa elektrycznego materiałów o strukturze pirochloru oraz zdefektowanego fluorytu. Przedstawiona została również analiza sposobu modyfikowania składu podstawowego tych związków, jak i utworzonych na ich bazie roztworów stałych.

Pomimo, że pierwsza część pracy doktorskiej opiera się na solidnych studiach literaturowych zarówno z pozycji książkowych, jak i publikacji naukowych, dzięki czemu stanowiła ona właściwe wprowadzenie do zasadniczej tematyki realizowanej przez Doktoranta, to odczuwalny jest pewien niedosyt związany z brakiem wstępu oraz podsumowania krytycznego części literaturowej, z którego przecież wynikał cel i zakres pracy. Zdaniem recenzenta Autor dokonuje próby takiego podsumowania zdecydowanie za wcześnie – w rozdziale 1, zatytułowanym "Cel pracy". Do części studialnej pracy

powinien być także dołączony rozdział poświęcony podstawowej charakterystyce nowoczesnych urządzeń elektrochemicznych przeznaczonych do konwersji i magazynowania energii, w których jednym z elementów mogą być przewodniki protonowe. Ponadto, zdaniem recenzenta podrozdział 2.3, niezmiernie ważny z punktu widzenia tezy pracy, powinien zostać uzupełniony o inne możliwe reakcje tworzenia się defektów protonowych, i co więcej, o diagramy defektowe ilustrujące stężenie defektów punktowych w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej dla różnych przypadków tworzenia się defektów protonowych.

Oceniając całokształt części literaturowej rozprawy należy podkreślić, że sposób, w jaki Doktorant opracował część literaturową, świadczy o jego dużej umiejętności do krytycznego spojrzenia na wcześniejsze dane literaturowe. W mojej ocenie opracowanie literaturowe zawiera niezbędne informacje, które pozwalają z powodzeniem umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy.

Część doświadczalną mgr inż. Piotr Winiarz rozpoczął od rozdziału 5, w którym zostały opisane w sposób wyczerpujący liczne metody eksperymentalne zastosowane w pracy doktorskiej. W sposób prawidłowy dokonany został także dobór ilustracji i wzorów fizycznych odnoszących się do poszczególnych technik badawczych. Warto nadmienić, że rozdział ten posiada cechy skondensowanego dydaktycznego "miniskryptu", który może być pomocny studentom lub doktorantom rozpoczynającym "przygodę" z technikami badawczymi charakteryzującymi powierzchnię ciał stałych z atomową zdolnością rozdzielczą (XPS, XANES, EXAFS). Wartościowym uzupełnieniem treści tego rozdziału jest obszerny opis standardowych technik badawczych stosowanych przy charakteryzowaniu tworzyw ceramicznych z punktu widzenia ich mikrostruktury (SEM), właściwości termicznych (pomiary dylatometryczne, ciepła właściwego oraz termogravimetryczne) a także elektrycznych (EIS).

Kolejny rozdział 6, pt. "Wytwarzanie materiału" to syntetyczny opis procedury wytwarzania materiałów ceramicznych użytych do badań. Do syntezy proszków o składach  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) i  $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Autor wytypował powszechnie stosowaną, chociaż niepozbawioną wad, metodę reakcji w stanie stałym. Do mieszania i mielenia mieszanin z udziałem wyjściowych reagentów wykorzystano młyn agatowy oraz planetarny młyn kulowy. Przeprowadzenie syntezy badanych materiałów w/w metodą w celu otrzymania jednofazowych próbek o założonym składzie chemicznym jest zawsze eksperymentem trudnym do wykonania i nieraz, dla uzyskania

zadowalających wyników, konieczne jest przeprowadzenie wielu prób. Warto w tym miejscu podkreślić, że przy przygotowywaniu materiału badawczego i doborze metodyki badawczej mgr inż. Piotr Winiarz dołożył wszelkich starań, aby dotrzymać najwyższych standardów w tym zakresie. Stosowane w pracy materiały wyjściowe były o relatywnie wysokiej czystości (tj. 99%), a przeprowadzone czynności związane z preparatyką próbek ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Realizując przemyślane i dobrze zaplanowane procedury, poprzedzone gruntowną analizą czynników wpływających na przebieg procesu wytwarzania (ciśnienie zagęszczania, czas i temperatura spiekania), Doktorant otrzymał dwie serie próbek ceramicznych o porowatości całkowitej mieszczącej się w zakresie od 5 do 34%. Z obowiązku recenzenta muszę tutaj zwrócić uwagę na dwie kwestie: po pierwsze na sposób, w jaki została przeprowadzona optymalizacja procesu mielenia preparatów, i po drugie – rozważenie możliwości wyznaczenia porowatości otwartej i zamkniętej z wykorzystaniem metody piknometrycznej. Otóż w moim odczuciu nie wykorzystano w pełni z możliwości, jakie oferuje wysokoenergetyczne mielenie proszku w celu uzyskania gęstych spieków. Czy Doktorant podjął próbę optymalizacji warunków mielenia w planetarnym młynie kulowym, na przykład poprzez zmianę parametru BPR określanego jako stosunek masy mielników do masy proszku i/lub czasu mielenia? Informacji takiej nie znalazłem w pracy. Poza tym dla pełniejszego wyjaśnienia niektórych zjawisk fizykochemicznych zachodzących w badanych próbkach podczas ich ekspozycji w warunkach eksperymentu, znajomość porowatości otwartej i zamkniętej spieków byłaby wręcz nieoceniona.

W kolejnym kroku mgr inż. Piotr Winiarz skoncentrował swoją uwagę na ocenie pod względem fizykochemicznym, wytworzonych materiałów ceramicznych przewodzących jonowo w trzech głównych obszarach badawczych, które zostały przedstawione w podrozdziałach 7.1, 7.2 i 7.3. Pierwszy z nich dotyczył badań strukturalnych próbek i obejmował: jakościową i ilościową analizę składu fazowego przy użyciu XRD oraz pomiary elektronowych stanów energetycznych przy pomocy XPS pozwalające na wyznaczenie stopnia utlenienia pierwiastków wchodzących w skład analizowanych próbek. Mając na uwadze fakt, że metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich dostarcza jedynie uśrednionej informacji o strukturze kryształów, Autor sięgnął także po rentgenowską spektroskopię absorpcyjną XANES oraz EXAFS, które to metody pozwalają na analizę lokalnego otoczenia atomów. W oparciu o badania

rentgenograficzne pierwszej serii próbek  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\sigma}$  w zakresie składu  $0 \leq x \leq 0,2$  ustalił On granicę rozpuszczalności tytanu na poziomie  $x=0,15$ , a także dowiódł, że poniżej tej zawartości spieki są jednofazowe i posiadają strukturę zdefektowanego fluorytu. Z wysokotemperaturowych badań rentgenograficznych wynikało także, że struktura omawianych spieków była stabilna pod względem termodynamicznym w zakresie temperatur  $50 \div 750^\circ\text{C}$ . W podsumowaniu do tej części badań Doktorant stwierdził, że parametr sieciowy jednofazowych spieków maleje ze wzrostem koncentracji tytanu, i co więcej, trend tej zmiany jest niemonotoniczny, zwłaszcza w zakresie niskich stężeń tytanu. Również ciekawymi pod względem badawczym, ze znacznymi cechami oryginalności, są propozycje Doktoranta w kwestii istnienia w roztworze stałym  $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$  dwóch struktur w zależności od wartości indeksu  $x$ , tj. zdefektowanego fluorytu dla  $0,5 \leq x \leq 1$  oraz pirochloru, gdy  $x$  spełnia warunek  $0 \leq x \leq 0,4$ . W przypadku drugiej serii próbek została stwierdzona odwrotna tendencja zmian parametru sieciowego od stężenia tytanu. Analiza składu chemicznego próbek serii pierwszej przy pomocy techniki XPS pozwoliła Autorowi na określenie stopnia utlenienia pierwiastków, który w przypadku itru i niobu był zgodny z oczekiwaniami, zaś dla tytanu wynosił  $3+$  i  $4+$ . Kolejną sprawą podjętą w pracy, niewątpliwie mającą nowatorski charakter, było obliczenie przez Doktoranta na podstawie szczegółowej analizy pasm Ti przed krawędzią absorpcji energii centroidu pasm tytanu. W oparciu o uzyskane wyniki obliczeń Autor sformułował wniosek, że 88% jonów  $Ti^{4+}$  jest w otoczeniu oktaedrycznym i tetraedrycznym po jego wbudowaniu się do sieci krystalicznej niobianu itru w miejsce niobu. Ponadto konkluduje On, że otoczenie lokalne pozostałych kationów jest podobne w niobianie itru zarówno czystym jak i poddanym domieszkowaniu tytanem. Ostatnim etapem tego obszaru badań były obserwacje morfologiczne serii spieków  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) przy pomocy SEM, z których można było wysnuć dwa wnioski. Pierwszy z nich to obecność w spiekach licznych porów międzyaglomeratowych o znacznych rozmiarach, które w sposób oczywisty wpływały na obniżenie gęstości względnej próbek do poziomu około 65%. W tym kontekście nasuwa się pytanie, czy tak wysoka porowatość spieków może istotnie wpływać na ich właściwości transportowe? Drugi wniosek dotyczy praktycznego braku wpływu stężenia tytanu na średnią wielkość ziaren analizowanych spieków. Czy wobec tego można oczekiwać podobnego wpływu granic międzyziarnowych tej serii próbek na ich przewodnictwo elektryczne w zakresie niskich temperatur? Jednym z wymogów stawianych materiałom elektrolitowym jest wysoka gęstość względna, która powinna być

nie mniejsza niż 95% przy założeniu, że cała pozostała porowatość przybiera formę porowatości zamkniętej. Zatem rodzi się pytanie, czy badane w niniejszej pracy spieki były gazoszczelne i tym samym mogły stanowić obiecujący materiał elektrolitowy do zastosowania w elektrochemicznych urządzeniach? Zdaniem recenzenta wskazane byłoby sięgnięcie po "metody chemii mokrej" w preparatyce proszków, zważywszy na niewielką ilość wyjściowych składników potrzebnych do przygotowania spieków o pożądanym składzie fazowym i chemicznym.

W dalszej części pracy Doktorant przystąpił do oceny właściwości termicznych wytworzonych materiałów, takich jak: rozszerzalność cieplna, przewodnictwo cieplne oraz kinetyka zmian masy (termogravimetria). Uzyskane przez Autora wyniki badań dylatometrycznych wskazują na wyraźny brak zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej (TEC) od składu spieków serii  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\sigma}$  w zakresie  $0 \leq x \leq 0,15$ . Jest to ważna konkluzja znajdująca także potwierdzenie w wynikach badań strukturalnych uzyskanych przy pomocy wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej. Kolejna informacja, niezmiernie istotna z technologicznego punktu widzenia, jest taka, że badane materiały charakteryzowały się bardzo dobrym dopasowaniem dylatometrycznym do pozostałych elementów urządzeń elektrochemicznych. Dla przykładu, współczynnik rozszerzalności cieplnej dla elektrolitu stałego 8YSZ wynosi  $10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  i mieści się w zakresie wartości TEC badanych w pracy materiałów ( $10 \div 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). W tym świetle niezrozumiałe jest zamieszczone w rozprawie stwierdzenie: "wartości tych współczynników są rzędu  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ". Pirochlory oraz zdefektowane fluoryty znane są z tego, że ich przewodnictwo cieplne jest bardzo niskie i w większym stopniu uzależnione od obecności w nich defektów punktowych niż od porowatości materiału. Wyznaczone przez Doktoranta temperatury Debye'a i Einsteina dla wybranych próbek pierwszej serii nie wskazują jednoznacznie na wpływ poziomu domieszkowania tych próbek tytanem na w/w wielkości fizyczne. Jak słusznie zauważa Autor, zaobserwowane zmiany temperatur Debye'a mogą być przypisane wakancjom tlenowym w analizowanych próbkach, zaś za niskie wartości temperatur Einsteina mogą być odpowiedzialne fonony optyczne o niskich częstościach. Ważnym wątkiem tego obszaru badań były także badania termogravimetryczne dwóch serii próbek, przeprowadzone w warunkach na przemian suchego i wilgotnego powietrza (2,5% mol.  $H_2O$ ) w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Ciekawym ustaleniem wynikającym z tych badań było jednoznaczne stwierdzenie, że w trakcie ekspozycji próbek w warunkach wilgotnego powietrza nastąpił zauważalny przyrost masy,



który związany był z tworzeniem się w nich defektów protonowych wskutek reakcji defektowej z udziałem pary wodnej i wakancji tlenowych. Na podstawie obliczonych koncentracji defektów protonowych Doktorant dowiódł, że udział tych defektów w próbkach  $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7.8}$  o składach  $x=0; 0,05; 0,10$  i  $0,15$  jest znaczny, i co więcej, rośnie wraz ze wzrostem stężenia akceptorowej domieszki tytanu. Z kolei w roztworze stałym  $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$  ( $x=0; 0,4; 0,6; 0,8$  i  $1,0$ ) koncentracja tych defektów jest bardzo niska i wykazuje odwrotny trend. W tym miejscu zasadne jest postawienie pytania Autorowi, czy został określony błąd pomiaru zmiany masy próbek? Zdaniem recenzenta, zakres przeprowadzonych badań powinien być zdecydowanie szerszy i obejmować pomiary przyrostu masy w funkcji zarówno temperatury, jak i ciśnienia parcjalego pary wodnej, co pozwoliłoby Autorowi na ich dogłębne zbadanie i bardziej szczegółowe omówienie, a finalnie ustalenie temperaturowego zakresu nasycenia defektów protonowych w tych próbkach.

Ostatni obszar badań dwóch serii próbek dotyczył ich przewodnictwa elektrycznego. Zdaniem recenzenta był to najciekawszy wątek badawczy podjęty przez Doktoranta w pracy, dostarczający wartościowych danych w aspekcie poznania subtelności wpływu struktury i składu chemicznego badanych pirochlorów i zdefektowanych fluorytów na ich właściwości elektryczne w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu i temperatury w atmosferach wilgotnych i suchych. W oparciu o uzyskane wyniki badań Autor sformułował wniosek, że w wilgotnych atmosferach utleniających oba materiały domieszkowane tytanem to przewodniki protonowe, a w warunkach silnie redukcyjnych są one mieszanymi przewodnikami jonowo-elektronowymi. Z badań tych nasuwa się kolejne ważne stwierdzenie, że udział defektów protonowych w przewodnictwie całkowitym jest znaczny jedynie w temperaturach poniżej  $500^\circ\text{C}$ , przy tym przewodnictwo całkowite próbek serii pierwszej jest zdecydowanie wyższe w porównaniu do badanych w pracy roztworów stałych. Komplementarne podejście do uzyskanych wyników badań w odniesieniu do zaobserwowanej niemonotonicznej korelacji zależności przewodności elektrycznej od parametru komórki elementarnej w funkcji zawartości tytanu doprowadziło Doktoranta do ciekawej hipotezy badawczej wskazującej na możliwość klastrowania defektów punktowych w obu badanych tlenkach.

Po obszernej, bo liczącej 16 stron, wnikliwej dyskusji wyników badań, Autor sformułował wnioski będące zarazem podsumowaniem najważniejszych osiągnięć swojej

pracy. Zdaniem Recenzenta są one sformułowane prawidłowo i wyczerpują wszystkie interesujące rezultaty osiągnięte w pracy.

Praca napisana została poprawną polszczyzną, jej strona edytorska nie budzi zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy redakcyjne są marginalne. "Rzuca się w oczy" zbyt częste powtarzanie przez Autora objaśnień symboli stosowanych we wzorach fizycznych, które zostały przecież podane na początku rozprawy w formie wykazu skrótów i symboli użytych w pracy.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pt. "*Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu i tytanianu itru*". opiera się na dwóch publikacjach z tzw. listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku oddziaływania **IF= 5,274**. Należą do nich prestiżowe czasopisma: *Journal of Alloys And Compounds* (IF=3,779) oraz *Journal of Materials Research* (IF=1,495). Należy stwierdzić, że praca doktorska spełnia kryterium oparcia o publikacje w recenzowanych czasopismach. Pod względem tematycznym prace te korespondują z zawartością rozprawy doktorskiej.

Recenzowaną pracę doktorską oceniam bardzo wysoko. Obszerny materiał eksperymentalny uzyskany w toku badań poddany został przez Autora wnikliwej analizie, w oparciu o którą sformułowane zostały wnioski końcowe. Poprawnie dobrana została metodyka badawcza, a sposób opracowania wyników i formułowania wniosków wskazują, że Doktorant sprawnie porusza się w swojej tematyce badawczej. Zatem z pracy doktorskiej wyłania się obraz młodego naukowca posiadającego niemałe doświadczenie badawcze, posługującego się w sposób biegły nowoczesnymi technikami do analizy powierzchni ciał stałych. Jego rozwój naukowy znajduje swoje potwierdzenie w wielu publikacjach i udziale w licznych konferencjach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej i krajowej, z których kilka to efekt realizowanej przez Doktoranta pracy doktorskiej.

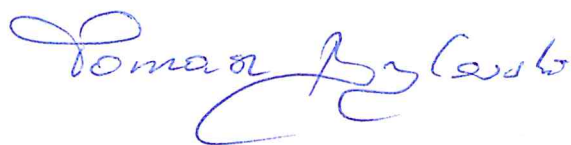
Biorąc jeszcze raz pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań, dogłębnie przeprowadzoną dyskusję wyników oraz poprawność wyprowadzonych na jej podstawie wniosków, można z całą pewnością stwierdzić, że założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane.

Przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym w żaden sposób nie umniejszają mojej wysoce pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Praca ta bez wątpienia znacząco powiększa stan wiedzy w zakresie otrzymywania ceramicznych przewodników jonowych oraz charakteryzacji ich właściwości strukturalnych,

termicznych i elektrycznych, a uzyskane rezultaty mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju niektórych gałęzi współczesnej techniki wykorzystujących odnawialne źródła energii (OZE).

Według mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Winiarza spełnia wszystkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) i na tej podstawie wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ponadprzeciętny poziom naukowy doktoratu, wnoszę do Rady Wydziału o rozważenie wniosku o wyróżnienie pracy.

A handwritten signature in blue ink, reading "Tomasz Byłowski". The signature is fluid and cursive, with the first name "Tomasz" and the last name "Byłowski" clearly distinguishable.