

Prof. Dr hab. Adam Pietraszko  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
Polskiej Akademii Nauk, Wrocław

## **Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Kryńskiego pt.**

### **„Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ Type Compounds”**

**Praca wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej  
W 2015 roku**

Ocena ogólna

Przesłana do recenzji praca doktorska, napisana w języku angielskim, zawiera wyniki zastosowania metod *ab initio* do badań dwóch przewodników superjonowych  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  oraz  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Praca pt. **„Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  Type Compounds”** wykonana została przez mgr inż. Marcina Kryńskiego w Zakładzie IV Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej pod opieką prof. dr hab. Franciszka Kroka. Tematyka rozprawy doktorskiej leży w podstawowym nurcie badań prowadzonych przez zespół naukowców tego Zakładu nad właściwościami kryształów przewodników jonowych typu  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , w tym dwóch przewodników superjonowych  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  i  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . We wcześniejszych pracach zespołu oznaczone zostały struktury krystaliczne, właściwości elektryczne, parametry migracji jonów jak i inne właściwości fizykochemiczne w szerokim zakresie temperatury: ( „Correlation of defect structure and ionic conductivity in delta-phase solid solutions in the  $(\text{Bi}_3 \text{Nb O}_7) - (\text{Bi}_3 \text{Y O}_6)$  system”, ( *Solid State Ionics* 2006r 177 1761 1765 Abrahams, I.;Kozanecka-Szmigel, A.;Krok, F.;Wrobel, W.;Chan, S.C.M.;Dygas, J.R.).

W ramach studium doktoranckiego mgr Marcin Kryński brał czynny udział w tych pracach.

Pracę magisterską mgr Marcin Kryński wykonał na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, a od roku 2010 jest doktorantem na tym Wydziale. W tym okresie wyniki swoich badań opublikował w 5 pracach wielo-autorskich w czasopismach o obiegu międzynarodowym:

I.M. Kryński, W.Wrobel, C.E.Mohn, J.R. Dygas, M.Malys, F. Krok, I. Abrahams: *Trapping of oxide ions in  $\delta\text{-Bi}_3\text{YO}_6$* , **Solid State Ionics** **264** (2014) 49-53

2.M. Krynski, W. Wrobel, J.R. Dygas, J. Wrobel, M.Malys, P. Śpiewak, K.J. Kurzydłowski, F. Krok, I. Abrahams: *Ab-initio molecular dynamics simulation of  $\delta\text{-Bi}_3\text{YO}_6$* , **Solid State Ionics**, **245-246** (2013) 43 – 48

3.M.Leszczynska, X. Liu, W. Wrobel, M. Malys, M. Krynski, S.T. Norberg, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams: *Thermal Variation of Structure and Electrical Conductivity in  $Bi_4YbO_{7.5}$* , **Chem. Mater.** **29** (2013) 326-336

4.M. Struzik, M. Malys, M. Krynski, M. Wojcik, J. Dygas, W. Wrobel, F. Krok, I. Abrahams: *Structural and electrical behavior in  $Bi_{14}YO_{22.5}$* , **Journal of Materials Chemistry A**, w druku.

5.M. Krynski, W. Wrobel, J. R. Dygas, M.Malys, F. Krok and I. Abrahams: *An ab initio study of oxide ion dynamics in type-II  $Bi_3NbO_7$* , **Journal of Materials Chemistry A**, w druku.

Publikacje 1, 2 oraz 5 zawierają wyniki badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej i w których doktorant jest pierwszym autorem. Wyniki swoich badań doktorant prezentował także na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie prezentacji ustnej (5 razy) oraz w formie posterów (3 razy).

Jonowe przewodniki tlenowe budzą szerokie zainteresowanie, jako elektrolity stałe w związku z licznymi zastosowaniami w praktyce zwłaszcza w bateriach paliwowych. Kryształy  $\delta$ - $Bi_2O_3$  oraz kryształy  $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  i  $(Bi_2O_3)_{1-x}(Nb_2O_5)_x$  należą do jonowych przewodników tlenowych o wysokim przewodnictwie np. rzędu  $1 \text{ S/cm}^2$  w 800K dla fazy  $\delta$ - $Bi_2O_3$ . Domieszkowanie atomami Yt lub Nb związku  $Bi_2O_3$  poszerza zakres istnienia fazy  $\delta$ - $Bi_2O_3$  do niższych temperatur. Kryształy o podstawieniu 25% ( $Bi_3YO_6$  i  $Bi_3NbO_7$ ) zostały wybrane przez autora rozprawy do badań metodami symulacji komputerowej. Badane kryształy  $Bi_2O_3$  w fazie regularnej  $\delta$  mają strukturę typu fluorytu opisaną grupą przestrzenną Fm-3m. Wysokie przewodnictwo kryształów  $\delta$ - $Bi_2O_3$  związane jest prawdopodobnie z wysoką polaryzowalnością kationów Bi jak i z wysoką koncentracją luk tlenowych w strukturze. W zależności od modelu struktury atomy tlenu mogą obsadzać w strukturze krystalicznej pozycje równoznaczne (Wyckoffa) typu 8c, z dwoma lukami lub z wszystkimi pozycjami z obsadzeniem statystycznym (75%), mogą one zajmować także pozycje 32f z obsadzeniem 18.75% oraz pozycje 48i. W ostatnich latach badania *ab initio* kryształów  $\delta$ - $Bi_2O_3$  przeprowadziło wiele zespołów badawczych na świecie, między innymi Mohan Chris E W pracach cytowanych poniżej przebadał on strukturalne i dynamiczne właściwości kryształów  $Bi_2O_3$  wykorzystując „Born–Oppenheimer ab initio molecular dynamic”:

1. **Ab initio molecular dynamics simulations of oxide-ion disorder in the  $\delta$ - $Bi_2O_3$** , PHYSICAL REVIEW B **80**, 024205 (2009),

2. **Oxide-Ion Disorder Within the High Temperature Phase of  $Bi_2O_3$** , PRL **102**, 155502 (2009) PHYSICAL REVIEW LETTERS.

Ocena rozprawy

Literatura cytowana w rozprawie zawiera 90 pozycji. Rozprawa doktorska o objętości 133 stron podzielona została na 6 rozdziałów. W pierwszej części zawiera ona streszczenie w

