

Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jagody Budnik pt.
„Structure, defect chemistry, and charge transport in mixed ionic-electronic
conducting perovskites based on Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-δ} and Sr(Fe,Co)O_{3-δ}”**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma skierowanego przez Przewodniczącą Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa, Panią Prof. dr hab. inż. Marię Gazdę, z Politechniki Gdańskiej z dnia 31.03.2026 r.

W recenzowanej rozprawie doktorskiej Autorka podjęła bardzo aktualną i ważną problematykę dotyczącą określenia zależności pomiędzy strukturą krystaliczną, chemią defektów oraz mechanizmami transportu ładunku w tlenkach o strukturze typu perowskitu, które wykazują mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe. Praca skupia się na układach Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-δ} oraz Sr(Fe,Co)O_{3-δ}. Zagadnienia te od wielu lat znajdują się w centrum zainteresowania chemii ciała stałego, fizyki materiałów oraz inżynierii materiałowej, przede wszystkim ze względu na ich bezpośredni związek z rozwojem nowoczesnych technologii energetycznych, w tym wysokotemperaturowych ogniw paliwowych, elektrolizerów, a także membran do separacji gazów, czy też reaktorów elektrochemicznych oraz innych urządzeń wykorzystujących selektywny transport jonów tlenu i/lub protonów. Szczególne znaczenie mają tu tlenki o strukturze perowskitu (oraz strukturach pochodnych), których właściwości transportowe mogą być w szerokim zakresie modyfikowane poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, kontrolę niestechiometrii tlenowej, wprowadzanie akceptorowych lub donorowych domieszek, a także poprzez oddziaływanie warunków atmosfery i temperatury na stan struktury defektów. Pomimo wieloletnich, intensywnych i bardzo szeroko zakrojonych badań, pełny opis relacji pomiędzy strukturą, zdefektowaniem w podsieci kationowej i anionowej, lokalnym otoczeniem kationów, ruchliwością nośników ładunku oraz makroskopowo obserwowanymi właściwościami elektrycznymi nadal pozostaje zagadnieniem złożonym i nie w pełni rozwiązany. W tym kontekście tematyka podjęta przez Doktorantkę jest niewątpliwie naukowo uzasadniona, aktualna i istotna zarówno z poznawczego, jak i potencjalnie aplikacyjnego punktu widzenia. Warto również podkreślić, że praca została wykonana w zespole związanym z Promotorką oraz Promotorem pomocniczym, który należy do wiodących grup badawczych w Polsce, a także posiada bardzo znaczącą pozycję międzynarodową w obszarze badań nad tlenkowymi materiałami funkcjonalnymi. Niewątpliwie ma to odzwierciedlenie w bardzo dobrym warsztacie badawczym rozprawy, trafnym doborze metod eksperymentalnych oraz właściwie zaplanowanym podejściu do analizy trudnych, wzajemnie powiązanych zagadnień strukturalnych, defektowych i transportowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Jagody Budnik została przygotowana w języku angielskim, w klasycznym układzie obejmującym streszczenia w języku angielskim i polskim, listę skrótów oraz symboli, choć bez podania jednostek, a także pięć

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw | Katedra Energetyki Wodorowej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 49 26

głównych rozdziałów. Rozdział 1 zawiera wprowadzenie do tematyki pracy, motywację podjęcia badań oraz sformułowanie głównych celów i hipotez badawczych. W rozdziale 2 przedstawiono podstawy teoretyczne, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów perowskitowych, chemii defektów, dyfuzji nośników ładunku oraz mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego. Rozdział 3 poświęcono przeglądowi znanych właściwości bazowych tlenków, stanowiących punkt odniesienia dla materiałów rozważanych w pracy. W rozdziale 4 opisano zastosowaną metodologię badań, obejmującą przygotowanie próbek, badania strukturalne i spektroskopowe, analizę chemii defektów, a także pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości termoelektrycznych. Najważniejszą część rozprawy stanowi rozdział 5, w którym Autorka przedstawiła wyniki badań własnych, podzielone na dwie części odpowiadające dwóm rozważanym grupom tlenków. Całość uzupełniają podsumowanie wraz z wnioskami wynikającymi z analizy rezultatów pomiarowych, lista odnośników literaturowych, spisy rysunków i tabel, a także dość obszerny załącznik, również podzielony na dwie części, odnoszące się odpowiednio do modyfikowanych tlenków $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ oraz $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$. Najistotniejsze rozdziały 1-5 wraz z wnioskami obejmują 132 strony manuskryptu.

Autorka wyprowadza cel pracy, a więc potrzebę zrozumienia natury transportu jonowo-elektronowego w perowskitach o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, w tym również w tzw. tlenkach trójprzewodzących, z aktualnych wyzwań związanych z dalszym rozwojem wysokotemperaturowych urządzeń elektrochemicznych. Dotyczy to w szczególności ceramicznych ogniw paliwowych typu SOFC/PCFC oraz elektrolizerów SOEC/PCEC, w których materiały tego typu mogą stanowić podstawę do wytwarzania pozytronów, czyli elektrod tlenowych, a ich właściwości fizykochemiczne w istotny sposób wpływają na przebieg procesów elektrodowych. W ramach pracy Doktorantka zaproponowała badania dwóch grup materiałów. Pierwszą z nich stanowią tlenki typu $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$, dodatkowo modyfikowane poprzez wprowadzenie Tb, Pr lub Fe, wykazujące, co jest znane dla związków bazowych, znaczne odstępstwo od stechiometrii tlenowej oraz korzystne właściwości transportu jonowego. Drugą grupę tworzą perowskity $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$, charakteryzujące się wysokim mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym, ale z dominującą składową elektronową. Wprawdzie na tym etapie opisu powody wyboru właśnie takich składów nie są jeszcze przedstawione w pełni bezpośrednio, jednak w dalszej części manuskryptu można znaleźć, przynajmniej pośrednio, odpowiednie uzasadnienie tej koncepcji badawczej. Analiza danych literaturowych wskazuje, że wybrane grupy materiałów należą do jednych z najbardziej obiecujących z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, a jednocześnie ich właściwości fizykochemiczne nadal nie są w pełni wyjaśnione. Jasno sformułowane hipotezy badawcze dobrze odpowiadają obecnemu stanowi wiedzy dotyczącemu wpływu składu chemicznego oraz spodziewanej roli wskazanych domieszek, możliwości zastosowania NiO jako dodatku poprawiającego spiekanie, a także oddziaływania nośników protonowych z innymi nośnikami ładunku. Zaproponowane zadania badawcze są dobrze przemyślane i właściwie dobrane z punktu widzenia możliwości weryfikacji postawionych hipotez.

Rozważania teoretyczne przedstawione w rozdziale 2 stanowią bardzo wartościowy, miejscami wręcz książkowy, opis zagadnień dotyczących chemii defektów oraz dyfuzji w ciałach stałych. Szczególnie dobrze omówiono mechanizm transferu protonów, podstawy mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego, a także, co należy uznać za bardzo cenne z punktu widzenia tematyki rozprawy, problematykę tzw. tlenków trójprzewodzących. W tej części Autorka w sposób

zwięzły, ale jednocześnie klarowny, zestawiła znane z literatury zależności oraz równania, uzupełniając opis czytelnymi rysunkami, które dobrze ilustrują zagadnienia tworzenia, równowagi oraz transportu defektów odwracalnych termodynamicznie. Wprowadzenie do materiałów perowskitowych ma natomiast stosunkowo krótszy charakter i koncentruje się przede wszystkim na wybranych aspektach strukturalnych, omówionych w rozdziale 2.1. Część ta została uzupełniona przeglądem właściwości $\text{BaCeO}_{3-\delta}$, $\text{BaZrO}_{3-\delta}$, mieszanych tlenków $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ (rozdział 3.1) oraz materiałów $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ i $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (rozdział 3.2). W tej części pojawia się również nieco szersze uzasadnienie wyboru właśnie tych grup tlenków do badań własnych. Całościowo można stwierdzić, że część teoretyczna została przygotowana w sposób przemyślany i zawiera dobrze wyselekcjonowane, istotne z punktu widzenia rozprawy informacje, które tworzą właściwe tło dla późniejszej prezentacji oraz interpretacji wyników badań.

W podsumowaniu tej części recenzji należy stwierdzić, że cel rozprawy doktorskiej został sformułowany w sposób jasny, poprawny i dobrze osadzony w aktualnym stanie wiedzy. Przedstawione hipotezy badawcze logicznie wynikają z omówionych zagadnień literaturowych oraz stanowią właściwą podstawę do zaplanowania i realizacji zaproponowanego programu badań. Jednocześnie, zgodnie z rolą recenzenta, zasadne jest wskazanie pewnych uwag, które nasunęły się podczas lektury rozprawy, w tym również tych odnoszących się do części teoretycznej.

Szczegółowe uwagi dotyczące części teoretycznej rozprawy:

1. W opisie chemii defektów wartościowe byłoby krótkie odniesienie się do przypadku wyższych koncentracji defektów, gdy ich wzajemne oddziaływania mogą już istotnie wpływać na właściwości materiału, a proste równowagi defektowe nie zawsze są w pełni wystarczające.
2. Diagram Brouwera przedstawiony na rys. 2.10 można by uzupełnić o przykład odnoszący się do domieszkowanego perowskitu, najlepiej zbliżonego do materiałów rozważanych w pracy.
3. W części teoretycznej nieco brakuje szerszego omówienia różnic pomiędzy transportem ładunku we wnętrzu ziaren oraz po granicach ziaren, co ma znaczenie przy interpretacji wyników przewodnictwa i spektroskopii impedancyjnej materiałów ceramicznych.

Pomimo drobnych uwag przedstawionych powyżej, całościowa ocena tej części rozprawy, z uwzględnieniem również struktury oraz zawartości merytorycznej kolejnych rozdziałów, prowadzi do jednoznacznego wniosku, że mgr inż. Jagoda Budnik dysponuje ogólną wiedzą teoretyczną wymaganą od osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Rozdział 4 dysertacji, dotyczący metod badawczych, składa się z pięciu głównych podrozdziałów, w których Autorka kolejno omówiła: metodę syntezy w ciele stałym oraz metodę współstrącania (podrozdział 4.1), dyfraktometrię rentgenowską XRD, spektroskopię XAS oraz pomiary gęstości próbek (4.2), miareczkowanie jodometryczne i termograwimetrię (4.3), pomiary przewodnictwa elektrycznego z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej IS oraz metody czterosondowej DC, a także pomiary relaksacyjne ECR (4.4), jak również pomiary współczynnika Seebecka (4.5).

W odniesieniu do zastosowanych technik pomiarowych zamieszczono krótkie wprowadzenia, obejmujące najpierw podstawowe, podręcznikowe informacje dotyczące danej metody, a następnie opis warunków realizacji eksperymentów oraz, w wybranych przypadkach, sposób głębszej analizy uzyskanych danych pomiarowych. Pewnym mankamentem tej części pracy jest jedynie to, że komentarz dotyczący potencjalnych źródeł błędów pomiarowych oraz ich oszacowania pojawia się tylko sporadycznie. Nie zmienia to jednak faktu, że zakres i poziom szczegółowości przedstawionych informacji należy uznać za w pełni wystarczający. Proces preparatyki próbek został opisany w sposób szczegółowy i przejrzysty, m.in. z wykorzystaniem zestawienia przedstawionego w tabeli 4.2.

Na podkreślenie zasługuje rozbudowany i bardzo dobrze dobrany zestaw technik pomiarowych wykorzystanych w rozprawie. Biorąc pod uwagę charakter analizowanych materiałów oraz jasno zdefiniowane cele pracy, dobór metod badawczych należy ocenić jako trafny i w pełni uzasadniony, a sposób zaplanowania oraz przeprowadzenia eksperymentów jako poprawny i konsekwentny. Właściwie jedynym słabszym elementem tej części rozprawy pozostaje brak nieco szerszego odniesienia do ograniczeń stosowanych technik oraz możliwych źródeł niepewności pomiarowej.

Podsumowując tę część opinii, należy podkreślić, że zastosowane w pracy techniki badawcze zostały dobrane trafnie i adekwatnie do postawionych celów. Również układ zadań badawczych, sposób ich zaplanowania oraz konsekwentna realizacja eksperymentów zasługują na jednoznacznie pozytywną ocenę. Całościowa analiza tych elementów prowadzi do wniosku, że mgr inż. Jagoda Budnik posiada kompetencje niezbędne do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Wyniki badań własnych Autorki zostały przedstawione w rozdziale 5, podzielonym na dwa główne podrozdziały. Te przedstawione na stronach 67-100 (podrozdział 5.1), w dużej mierze opierają się na dwóch powiązanych tematycznie pracach opublikowanych w czasopiśmie Journal of Materials Chemistry A. Należy jednak podkreślić, że w rozprawie nie zostały one przedstawione jedynie jako proste zestawienie opublikowanych rezultatów. Autorka umiejętnie powiązała wyniki uzyskane dla różnych, choć blisko spokrewnionych, grup materiałów perowskitowych, tworząc spójny opis zależności pomiędzy składem chemicznym, chemią defektów, hydratacją, niestechiometrią tlenową oraz właściwościami transportowymi. Pierwsza z omawianych prac dotyczyła wybranych związków $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, gdzie $\text{M} = \text{Tb}$, Pr lub Fe , analizowanych jako tlenki trójprzewodzące, w których możliwy jest jednoczesny udział transportu jonów tlenu, protonów oraz elektronów lub dziur elektronowych. Szczególnie istotne znaczenie miały tu badania termogravimetryczne oraz relaksacyjne ECR, które pozwoliły wykazać wpływ rodzaju podstawiającego kationu na pobór wody, tworzenie defektów protonowych oraz kinetykę procesów hydratacji, dehydratacji, utleniania i redukcji. Wyniki te zostały następnie rozwinięte w drugiej pracy, poświęconej układowi $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, w którym systematyczna zmiana zawartości żelaza umożliwiła bardziej szczegółowe prześledzenie wpływu składu chemicznego na koncentrację wakancji (wakansów) tlenowych, zdolność do hydratacji oraz udział poszczególnych składowych przewodnictwa.

W rozprawie Autorka w sposób konstruktywny zestawiała i zinterpretowała całościowo te wyniki, pokazując, że zmiany składu chemicznego nie wpływają wyłącznie na pojedynczy parametr materiałowy, lecz modyfikują cały układ

wzajemnie powiązanych równowag defektowych i procesów transportowych. Na szczególne podkreślenie zasługuje przedstawienie dogłębnych danych dotyczących przewodnictwa całkowitego, udziału składowej jonowej i elektronowej, poboru wody, a także współczynników wymiany powierzchniowej i dyfuzji chemicznej wyznaczanych na podstawie pomiarów ECR. Takie ujęcie pozwoliło Autorce zaproponować spójną interpretację różnic obserwowanych pomiędzy badanymi materiałami oraz wskazać rolę defektów protonowych i pary wodnej w modyfikowaniu kinetyki procesów związanych z transportem tlenu.

Całościowo podrozdział 5.1 stanowi bardzo wartościowe i pogłębione podsumowanie wyników obu prac, a nie tylko ich odtworzenie w układzie rozprawy doktorskiej. Doktorantka wykazała, że potrafi wykorzystać rezultaty uzyskane dla poszczególnych serii materiałów do zbudowania szerszego obrazu mechanizmów odpowiedzialnych za transport ładunku w tlenkach trójprzewodzących (m.in. podrozdział 5.1.4.3). Dzięki temu przedstawiona analiza ma charakter spójny, dojrzały i naukowo istotny, a uzyskane wyniki wnoszą ważny wkład w zrozumienie właściwości transportowych perowskitowych materiałów przeznaczonych dla wysokotemperaturowych urządzeń elektrochemicznych. W podsumowaniu tego rozdziału Autorka wskazuje m.in., że możliwe było określenie ruchliwości wakancji tlenowych w materiałach BCZYM przy użyciu dwóch komplementarnych podejść, tj. na podstawie danych dyfuzyjnych oraz pomiarów przewodnictwa elektrycznego połączonych z wynikami miareczkowania jodometrycznego. Zgodność uzyskanych wyników potwierdziła poprawność przyjętego założenia dotyczącego współczynnika termodynamicznego. Podstawienie żelazem prowadzi do systematycznego obniżenia ruchliwości wakancji tlenowych, natomiast wprowadzenie Tb i Pr skutkuje jej zwiększeniem. Podobne tendencje zaobserwowano również dla ruchliwości protonów, przy czym najwyższe wartości uzyskano dla materiałów BCZYTb10 oraz BCZYPr10. Istotnym wnioskiem jest więc stwierdzenie, że zastosowane domieszki wpływają nie tylko na koncentrację defektów, ale również na ruchliwość obu jonowych nośników ładunku. Wyniki jednoznacznie wskazują na istotną rolę podstawienia lantanowcami w badanej serii w aspekcie poprawy transportu zarówno wakancji tlenowych, jak i protonów.

Podrozdział 5.2 (strony 101-129) dotyczy serii $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ i też bazuje na dwóch publikacjach, z czasopism Chemistry of Materials oraz Solid State Sciences. Lektura tej części potwierdza, że Autorka nie ograniczyła się jedynie do prostego zestawienia rezultatów zawartych we wspomnianych publikacjach, lecz umiejętnie połączyła dane strukturalne, spektroskopowe, chemiczne oraz transportowe, tworząc konsekwentny opis zależności pomiędzy składem chemicznym, niestechiometrią tlenową, lokalnym otoczeniem kationów metali przejściowych oraz właściwościami elektrycznymi. W pierwszej z omawianych prac szczególną uwagę poświęcono określeniu roli kobaltu w tworzeniu wakancji tlenowych oraz w kształtowaniu lokalnej struktury materiałów $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$. Wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości Co następuje systematyczny wzrost niestechiometrii tlenowej, przy zachowaniu pseudo-regularnej struktury perowskitowej w skali dalekiego zasięgu. Jednocześnie, zastosowanie metody spektroskopii absorpcji rentgenowskiej pozwoliło ujawnić istotne różnice pomiędzy strukturą uśrednioną, obserwowaną metodą XRD, a lokalnym otoczeniem kationów Fe i Co. Szczególnie wartościowe jest pokazanie, że wakancje tlenowe nie wykazują uporządkowania dalekozasięgowego, lecz są preferencyjnie lokalizowane w pobliżu jonów kobaltu. Autorka omówiła również różnice pomiędzy właściwościami powierzchniowymi i objętościowymi materiałów, w tym zmiany stanów spinowych oraz lokalnej symetrii wokół kationów metali przejściowych. Druga praca stanowi naturalne rozwinięcie tej analizy,

ponieważ koncentruje się na właściwościach elektrycznych i termoelektrycznych tej samej grupy tlenków. Badania przewodnictwa elektrycznego oraz współczynnika Seebecka pozwoliły Doktorantce określić charakter transportu elektronowego, wskazując na dominujące przewodnictwo typu p oraz mechanizm przeskoku małych polaronów. Szczególnie istotne jest powiązanie zmian przewodnictwa całkowitego z koncentracją i ruchliwością dziur elektronowych. Wykazano, że wzrost zawartości kobaltu prowadzi do zwiększenia koncentracji dziur elektronowych, ale nie przekłada się w prosty, monotoniczny sposób na przewodnictwo elektryczne. O właściwościach transportowych decyduje bowiem w dużej mierze ruchliwość nośników ładunku, która może być ograniczana przez lokalne zniekształcenia struktury, niestechiometrię tlenową oraz obecność dodatku NiO zastosowanego jako środek wspomagający spiekanie.

Dla recenzenta szczególnie wartościowy jest też podrozdział 5.2.4, gdzie Autorka podjęła się oceny wpływu obecności pary wodnej na właściwości transportowe. Wykazano, że w warunkach wilgotnych współczynniki wymiany powierzchniowej, zarówno dla procesu utleniania, jak i redukcji, ulegają obniżeniu, co sugeruje ograniczający wpływ pary wodnej na reakcje powierzchniowe z udziałem tlenu. Jednocześnie zaobserwowano wzrost współczynników dyfuzji chemicznej tlenu dla procesu utleniania, wskazujący na ułatwiony transport tlenu w objętości materiału. Całkowite przewodnictwo elektryczne w wilgotnym powietrzu było niższe niż w atmosferze suchej w całym badanym zakresie temperatur, co Autorka przypisała przede wszystkim zmniejszeniu ruchliwości dziur elektronowych. Może to wskazywać na zniekształcenie struktury krystalicznej związane z obecnością defektów protonowych. Takie zmiany strukturalne mogą jednocześnie odpowiadać za obserwowany wzrost współczynnika dyfuzji chemicznej tlenu.

Całościowo ta część rozprawy stanowi bardzo dobre, konstruktywne połączenie wyników dwóch uzupełniających się prac, uzupełnione o nowe, ciekawe naukowo dane dotyczące właściwości transportowych w atmosferach zawierających parę wodną. Autorka przekonująco pokazuje, że właściwości $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ nie mogą być interpretowane wyłącznie na podstawie składu chemicznego lub uśrednionej struktury krystalicznej. Kluczowe znaczenie mają tu wzajemnie powiązane czynniki, takie jak lokalne otoczenie kationów Fe i Co, preferencyjna lokalizacja wakancji tlenowych, zmiany stanów utlenienia i spinowych, koncentracja dziur elektronowych oraz ich ruchliwość. Takie ujęcie pozwala na głębsze zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za transport ładunku w perowskitach $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Na pozytywną ocenę zasługuje również sposób organizacji materiału wynikowego. Autorka umiejętnie przeniosła część bardziej szczegółowych danych, zestawień oraz uzupełniających analiz do załączników 6.1 i 6.2, co pozwoliło zachować ciągłość i przejrzystość głównej dyskusji wyników. Jednocześnie takie rozwiązanie nie ogranicza kompletności rozprawy, ponieważ czytelnik zainteresowany bardziej szczegółową analizą ma dostęp do dodatkowych informacji dokumentujących i pogłębiających przedstawioną interpretację.

W odniesieniu do całego rozdziału 5 recenzent nie formułuje zasadniczych uwag krytycznych ani pytań wynikających z niejasności lub dostrzeżonych uchybień merytorycznych. Przedstawiona analiza jest spójna, dobrze udokumentowana i w większości przypadków jednoznaczna interpretacyjnie. Poniższe pytania mają zatem charakter wyłącznie dyskusyjny i stanowią prośbę o krótki komentarz Autorki do wybranych, szczególnie interesujących aspektów uzyskanych wyników.

Uwagi dyskusyjne dotyczące wyników badań oraz ich dyskusji:

1. W przypadku materiałów BCZYM modyfikowanych Tb, Pr i Fe zaobserwowano istotne różnice w ruchliwości jonowych nośników ładunku, tj. wakancji tlenowych i protonów. Czy Autorka mogłaby skomentować, które czynniki uważa za najważniejsze dla wyjaśnienia tych różnic: zmianę lokalnej struktury, elektroujemność podstawiających kationów, koncentrację defektów, czy też możliwe oddziaływania i pułapkowanie nośników ładunku?
2. Co w największym stopniu ogranicza ruchliwość dziur elektronowych w układzie $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$: lokalne zniekształcenia struktury, stany spinowe, lokalizacja wakancji tlenowych czy może obecność NiO?
3. Czy wpływ defektów protonowych na transport tlenu i nośników elektronowych można uznać za ogólną cechę materiałów typu MIEC, czy raczej jest to efekt silnie zależny od konkretnego układu materiałowego?

Wnioski końcowe pracy zostały przedstawione w sposób syntetyczny i dobrze porządkują najważniejsze wyniki uzyskane dla obu analizowanych grup materiałów. Autorka konsekwentnie odnosi je do postawionych hipotez badawczych, wskazując zależności pomiędzy składem chemicznym, oddziaływaniem z atmosferą zawierającą parę wodną, lokalną strukturą krystaliczną, chemią defektów oraz właściwościami transportowymi. W przypadku materiałów BCZYM wykazano, że poprawa transportu poprzez wprowadzenie kationów o zmiennej wartościowości jest możliwa, ale zależy od rodzaju podstawiającego pierwiastka. Najkorzystniejszy efekt uzyskano dla Tb, które zwiększało nie tylko składową elektronową przewodnictwa, ale także ruchliwość wakancji tlenowych i protonów. Wyniki te pokazują, że kluczowy jest właściwy dobór podstawienia, a nie sama zmienna wartościowość kationu. Dla układu $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ Autorka wskazała rolę kobaltu w zwiększaniu koncentracji wakancji tlenowych przy zachowaniu wysokiej symetrii struktury. Jednocześnie analiza przewodnictwa i danych termoelektrycznych pokazała, że o właściwościach elektrycznych tych materiałów decyduje przede wszystkim ruchliwość dziur elektronowych, a nie tylko ich koncentracja. Istotnym elementem wniosków jest również pokazanie szerszej roli defektów protonowych. Doktorantka wykazała, że protony mogą wpływać nie tylko na przewodnictwo protonowe, ale także na transport tlenu oraz ruchliwość nośników elektronowych. Wskazano ponadto, że NiO skutecznie wspomaga spiekanie, choć w materiałach serii SFC może jednocześnie negatywnie oddziaływać na przewodnictwo elektryczne.

Całościowo, wnioski bardzo dobrze podsumowują rozprawę i potwierdzają realizację założonych celów badawczych. Szczególnie wartościowe jest podkreślenie, że właściwości transportowe badanych perowskitów są determinowane nie tylko przez koncentrację nośników ładunku, ale w dużym stopniu przez ich ruchliwość, lokalną strukturę oraz wzajemne oddziaływania pomiędzy różnymi typami defektów.

Lektura rozprawy pozwala również na sformułowanie kilku uwag o charakterze ogólnym. Praca została przygotowana w sposób bardzo staranny, a jej struktura jest logiczna, przejrzysta i dobrze podporządkowana konsekwentnemu prowadzeniu wyводу naukowego. Układ kolejnych części rozprawy ułatwia śledzenie zarówno przyjętej koncepcji badawczej, jak i sposobu dochodzenia do najważniejszych wniosków. Zamieszczone rysunki oraz tabele są czytelne, estetycznie opracowane i właściwie dobrane do prezentowanych zagadnień, dobrze ilustrując omawiane wyniki badań. Język rozprawy jest precyzyjny, klarowny i w pełni odpowiada standardom właściwym dla pracy doktorskiej. Autorka w sposób rzetelny, uporządkowany i naukowo dojrzały przedstawia najważniejsze informacje

wynikające z przeprowadzonych badań, zachowując przy tym odpowiedni poziom szczegółowości oraz właściwe proporcje pomiędzy samym opisem wyników a ich interpretacją. Drobne uchybienia redakcyjne i nieliczne literówki mają marginalny charakter i w żaden sposób nie wpływają na bardzo wysoką ocenę naukowej i formalnej strony dysertacji.

Na podstawie przedstawionych powyżej informacji można jednoznacznie stwierdzić, że przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, a postawiony przez Autorkę cel pracy został w pełni osiągnięty.

Podjęta w rozprawie problematyka jest interesująca, aktualna i ważna z punktu widzenia rozwoju dyscypliny Inżynieria Materiałowa. Poprawna analiza właściwości rozpatrywanych materiałów jest zagadnieniem bardzo złożonym, wymagającym nie tylko bardzo dobrego przygotowania eksperymentalnego, ale również umiejętności krytycznej i wieloaspektowej interpretacji uzyskanych wyników. Pani mgr inż. Jagoda Budnik wykazała się w tym zakresie bardzo dużą dojrzałością naukową, przedstawiając spójną, konsekwentną i autorską analizę otrzymanych danych pomiarowych. Uwagi oraz pytania sformułowane w niniejszej recenzji mają w przeważającej mierze charakter dyskusyjny i polemiczny, a ich przedstawienie nie zmienia ogólnej, jednoznacznie bardzo pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej. Uzyskane wyniki, wraz z zaproponowaną przez Autorkę interpretacją, stanowią bardzo istotny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca doktorska spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Jagody Budnik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na uwadze wysoką wartość naukową uzyskanych wyników, bardzo dobry poziom merytoryczny dyskusji, wiodący udział Autorki w planowaniu badań, ich realizacji oraz interpretacji, jak również uwzględniając bardzo dobry dorobek naukowy Doktorantki udokumentowany publikacjami z bazy JCR, wnioskuję o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.



prof. dr hab. inż. Konrad Świerczek

Kraków, 26 czerwca 2026