



Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DISCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	15.06.2026
L.dz.	27/2026
Podpis	<i>[Signature]</i>

Warszawa, dn. 14 czerwca 2026 r.

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

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Jagody Budnik

pod tytułem Structure, defect chemistry, and charge transport in mixed ionic-electronic conducting perovskites based on $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$; *Struktura, chemia defektów i transport ładunku w perowskitach wykazujących mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe opartych na $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ i $\text{Sr}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$*

przygotowanej pod kierunkiem:

Prof. Marii Gazdy

Dr inż. Tadeusza Miruszewskiego

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

1. Charakterystyka i opis rozprawy

Praca mgr. inż. Jagody Budnik dotyczy dwóch grup materiałów o strukturze perowskitu, które charakteryzują się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym i w których możliwe jest uzyskanie wysokiej przewodności protonowej. Badane rodziny materiałów, związki $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ z podstawnikami metali o zmiennej wartościowości (BCZYM, gdzie $\text{M} = \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Fe}$) oraz związki $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFC, gdzie $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$), różnią się udziałem przewodnictwa jonowego (ruchliwe jony tlenu) i elektronowego, co jest dobrą bazą do badania wpływu tych właśnie składników na właściwości fizyczne, a w szczególności na zdolność tworzenia defektów protonowych i wysokiego przewodnictwa protonowego w atmosferach mokrych. Kombinacja przewodnictwa jonowego, elektronowego i protonowego jest kluczowa w kontekście zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych takich jak protonowe ogniwa paliwowe (PCFCs) lub protonowe elektrolizery (PCECs). Ten kontekst aplikacyjny prowadzonych badań materiałów perowskitowych jest bardzo ważny na uczelni technicznej, jednakże przedstawiona rozprawa ma przede wszystkim charakter poznawczy, koncentrując się przede wszystkim na scharakteryzowaniu tych materiałów i właściwości fizycznych badanych materiałów.



Celem podstawowym postawionym w pracy było lepsze zrozumienie mechanizmów transportu w mieszanych przewodnikach o strukturze perowskitu z dwóch rodzin związków BCZYM ($\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$) oraz związków SFC ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$). Tak zdefiniowany cel jest dość ogólny, ale został on doprecyzowany w rozdziale 1.1 poprzez położenie nacisku na zbadanie roli składu chemicznego, właściwości strukturalnych oraz chemii defektów, jako kluczowych czynników decydujących o transporcie ładunku. Doktorantka postawiła w tym rozdziale trzy tezy badawcze, a następnie listę zadań badawczych, które zostaną zrealizowane w celu eksperymentalnej weryfikacji tych tez. W mojej opinii takie zadaniowe podejście do procesu badawczego bardzo dobrze sprawdziło się w przypadku doktoratu mgr Budnik porządkując strukturę pracy.

Praca napisana jest po angielsku, dobrym, precyzyjnym, naukowym językiem. Podstawowa treść pracy podzielona została na 5 rozdziałów i przedstawiona na ponad 130 stronach, ale wraz ze wszystkimi skorowidzami i dodatkami praca ma prawie 190 stron. Rozdziały tworzą wyraźnie logiczny układ, w którym analizy i wnioski z badań nawiązują do wcześniej omawianych wyników, wskazując na ich spójność i zgodność z postawionymi тезami. Obecność krótkiego podsumowania na koniec praktycznie każdego rozdziału lub sekcji, zawierającego wartościowe wnioski i komentarze często podkreślające powiązania z wcześniejszymi analizami i wnioskami jest, w moim odczuciu, dowodem kompleksowego podejścia do prowadzonych analiz. Świadczy także o dojrzałości naukowej Doktorantki.

Rozdział 2, czyli tzw. przegląd literaturowy, nazywany także state of the art., tworzy spójną narrację. Omawiane w pracy zagadnienia tworzą dobre podwaliny teoretyczne pod przedstawiane dalej w pracy wyniki i analizy. Opisy często poparte są dobrymi, trafnie dobranymi rysunkami i schematami. Doktorantka w przemyśłany sposób dodaje kolejne elementy do tej dość skomplikowanej układanki, jaką jest przewodnictwo w układach potrójnie przewodzących. W moim odczuciu w pracy udało się zachować odpowiedni balans – w pracy znajduje się wiele ważnych szczegółów, ale jednocześnie udało się zachować klarowny przekaz. Być może w kilku miejscach warto byłoby wyróżnić podrozdziały lub sekcje dla jeszcze większej przejrzystości.

W badaniach materiałowych kluczowy jest dobór materiałów o odpowiednio interesujących właściwościach. W przypadku niniejszej pracy, skoncentrowanej na badaniu mechanizmów transportu, to uzasadnienie doboru matrycy oraz zastosowanych domieszek jest jeszcze ważniejsze. W moim odczuciu Rozdział 3 stanowi dobre uzasadnienie dla zajęcia się tymi konkretnymi materiałami i domieszkami i postawienia hipotez naukowych pracy. Wykazano w nim m.in., że dodanie do tlenku $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ kationów o zmiennej wartościowości może poprawiać przewodnictwo elektronowe i sprzyjać tworzeniu defektów protonowych, a więc że zaproponowana rodzina może charakteryzować się oczekiwanym potrójnym przewodnictwem – jonów tlenu, protonów oraz elektronów lub dziur elektronowych. W przypadku drugiej grupy badanych materiałów – tlenków strontowo-kobaltowo-żelazowych – Doktorantka wykazała, że układ ten może oferować dobrą stabilność strukturalną oraz szybką wymianę tlenu na powierzchni,



w połączeniu z mieszanym przewodnictwem. Z przedstawionych w tym rozdziale motywacji wynika, że Doktorantka miała ambicję poszerzyć wiedzę i dostarczyć ważnych informacji, np. dotyczących wytłumaczenia wpływu protonów na kinetykę procesów utleniania lub redukcji, co jest bardzo istotne w kontekście zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych.

W Rozdziale 4 omówione zostały stosowane w pracy metody eksperymentalne. Różnorodność i komplementarność stosowanych technik badawczych jest bardzo silną stroną pracy. Doktorantka wykazała się doświadczeniem w przygotowaniu próbek metodami reakcji w ciele stałym oraz współstrącania oraz ich charakteryzacji metodami takimi jak dyfrakcja rentgenowska XRD, spektroskopia absorpcyjna XAS, pomiary gęstości, iodometric titration czyli miareczkowanie jodometryczne, termogravimetria TGA, pomiary elektryczne spektroskopii impedancyjnej i relaksacyjne jak i pomiary termoelektryczne. Należy docenić wykorzystanie w pracy doktorskiej metod pomiarów i analizy rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XAS). Metody te nie tylko wymagają dostępu do dużej infrastruktury badawczej (w pracy było co centrum SOLARIS), ale także wiążą się z koniecznością przeprowadzenia złożonych i wymagających analiz i dlatego nie należą do powszechnie stosowanych. W mojej opinii mgr Budnik w swojej pracy bardzo dobrze wykorzystwała możliwości tych metod, a w szczególności analizy total electron yield (TEY), jednocześnie wykazując wysokie kompetencje merytoryczne. Drugą, kluczową dla pracy grupą technik badawczych, są metody elektryczne umożliwiające wnioskowanie o przewodnościach, dyfuzji i ruchliwościach nośników ładunku. Doktorantka w pracy wykazała, że prawidłowo przeprowadzone pomiary relaksacji przewodności elektrycznej (ECR – electrical conductivity relaxation) pozwalają na uzyskanie wiarygodnych wyników dyfuzji wewnątrz materiału jak i współczynnika wymiany powierzchniowej dla tlenu. Bogactwo stosowanych technik badawczych oraz mnogość wyników spowodowały, że Doktorantka, dla zachowania przejrzystości, część wyników umieściła w dodatku.

Rozdział 5 stanowi zasadniczą część pracy, w której zaprezentowane zostały wyniki badań obu rodzin materiałów. Wyniki te pokazują m.in. wpływ różnych kationów domieszki (Pr, Fe, Tb) na właściwości elektryczne układu BCZYM, w szczególności na koncentrację i ruchliwość nośników elektronowych i jonowych oraz zdolność układu do absorpcji wody. Chyba najciekawsze wyniki uzyskano w układzie domieszkowanym terbem, o najwyższej całkowitej przewodności elektrycznej i najniższej energii aktywacji w suchym i wilgotnym powietrzu. Układ domieszkowany Tb wykazuje wzrost składowej elektronowej przewodnictwa, przy jednoczesnym wzroście ruchliwości wakansów tlenowych i protonów, co potwierdza pożądany wpływ kationów o zmiennej wartościowości nie tylko na przewodność elektronową, ale także na pozostałe właściwości transportowe. Należy przy tym podkreślić, że tak korzystne efekty nie występowały przy wszystkich badanych domieszkach. Wyniki Doktorantki wskazują także, że najczęściej to ruchliwość nośników, a nie ich koncentracja decyduje o przewodnictwie elektrycznym badanych materiałów. Ważnych wyników dostarczyły badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego, które pozwoliły określić



m.in. stopień utlenienia żelaza i kobaltu, lokalną strukturę wokół Fe czy też zmiany koordynacji Co w zależności od tego, czy znajdują się w głębi, czy przy powierzchni materiałów.

Rolą recenzenta jest nie tylko podkreślenie mocnych stron pracy, ale także wskazanie nieuniknionych niedociągnięć albo wejście w dyskusję naukową dotyczącą prezentowanych wyników. W mojej ocenie niedociągnięć stylistyczno-edytorskich jest bardzo mało i tutaj pozwolę sobie wskazać wyłącznie kilka: (i) brak legendy w kilku rysunkach np. na rys 2.5, 2.6 2.7; (ii) w przypadku rys 5.7 chyba warto byłoby zastosować tę samą skalę na wszystkich składowych rysunkach, aby łatwiej było porównywać próbki między sobą; (iii) obecność dodatkowej fazy na rys 5.1 jest słabo widoczna - może warto byłoby spróbować zastosować nieliniową skalę?

Prosiłbym Doktorantkę o ustosunkowanie się kilku moich uwag, które powstały podczas analizy doktoratu:

- Prośba o komentarz dotyczący czystości reagentów stosowanych w przygotowaniu próbek – często poniżej 4.0 (poniżej 99.99%) a w przypadku ZrO_2 było to 99%. Poziom czystości reagentów jest często (w wielu układach) kluczowy dla uzyskania czystości fazowej lub dla stabilizacji pożądanej fazy. Znaczenie czystości reagentów jest szczególnie istotne w układach złożonych (także takich jak badane w niniejszej pracy), gdzie udziały molowe lub procentowe poszczególnych składników są niewielkie. Czy ten poziom czystości mógł mieć wpływ na uzyskiwane wyniki?
- Chciałbym prosić o wyjaśnienie roli NiO. Prosiłbym o rozwinięcie komentarzy dotyczących NiO jako czynnika poprawiającego spiekanie, przedstawionych w rozdziale 4.1.1 potem także 5.2.3. Skoro nikiel nie tylko pomaga uzyskiwać wysokie gęstości, ale także jest niezbędny do uzyskania fazy regularnej, to może warto byłoby przeprowadzić szersze badania układu niklowego – SFCO domieszkowanego niklem? Może przy odpowiednim poziomie domieszkowania udałoby się uzyskać materiał czysty fazowo? Chciałbym podkreślić tutaj, że czystość fazowa nie zawsze jest najważniejsza i nie musi być celem samym w sobie. Ale jednocześnie należy pamiętać, że badane próbki za sprawą dodatkowej fazy w ilości zauważalnej w dyfrakcji rentgenowskiej są układem bardziej złożonym, swoistym kompozytem, co wpływa na jednoznaczność wyciąganych wniosków. Czy NiO, oprócz właściwości strukturalnych, wpływa także na właściwości transportowe?
- Dlaczego referencyjna próbka BCZY622 została przygotowana metodą współstrącania, a pozostałe metodą reakcji w ciele stałym? Różne metody otrzymywania zazwyczaj skutkują różną morfologią próbek, co może przekładać się w szczególności na ich właściwości elektryczne. Czy wówczas faktycznie można określać BCZY22 jako próbkę referencyjną?
- Prośba o komentarz dotyczący silnie nieliniowej zależności koncentracji protonów w funkcji luk/defektów tlenowych dla różnych badanych próbek (rys 5.5) – z czego wynika ta nieliniowość?



- Prosiłbym o komentarz dotyczący kolektywności ruchu nośników ładunku. Prezentowane w pracy wyniki, np. dla SFCO, wskazują na istnienie korelacji transportu jonów tlenu i protonów - w atmosferze wilgotnej poprawiał się transport tlenu w objętości materiału. W silnie zdefektowanych układach analizuje się także korelacje pomiędzy sąsiadującymi nośnikami, poszukując kolektywności ruchu nośników ładunku. Czy na podstawie uzyskanych wyników można powiedzieć coś o kolektywności ruchu nośników ładunku? Może wyznaczone w pracy współczynniki dyfuzji mogą stać się podstawą wyznaczenia współczynnika Havena, który często stosowany jest do oceny kolektywności ruchu?

Mgr. inż. Jagoda Budnik uzyskała wiele wartościowych i oryginalnych wyników naukowych, czego pośrednim dowodem jest szereg publikacji naukowych zawierających wyniki pracy doktorskiej. Doktorantka jest pierwszym i wiodącym autorem w 4 publikacjach opublikowanych w prestiżowych czasopismach takich jak Journal of Materials Chemistry A czy też Chemistry of Materials. Oprócz tego jest współautorem dwóch innych publikacji dotyczących materiałów perowskitowych. Jest to dorobek zasługujący na uznanie i wyróżniający Doktorantkę.

2. Wniosek końcowy

Przedstawiona rozprawa mgr inż. Jagody Budnik zawiera wiele oryginalnych wyników poszerzających stan wiedzy w tematyce materiałów o strukturze perowskitu przewodzących elektronowo, jonowo i protonowo. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz szeroką wiedzą teoretyczną dotyczącą materiałów o potrójnym przewodnictwie.

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 inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Jednocześnie ze względu na różnorodność i komplementarność stosowanych technik badawczych i zaawansowane metody analizy, pozwalające na przedstawienie kompleksowej charakterystyki badanych materiałów, a przede wszystkim ze względu na dojrzałość w wyciąganych wniosków potwierdzonych świetnym dorobkiem publikacyjnym, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr. inż. Jagody Budnik.

Wojciech Wróbel

**Wojciech
Wróbel**

