INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
Wpłynęło dnia 08.11.2026
L.dz. 761/2026
Podpis

Warszawa, 17.09.2026

dr hab. inż. Anna Wolska
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
PL-02-668 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Duckiej

pt. *Kontrolowanie właściwości funkcjonalnych perowskitów poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi*

Rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Duckiej pt. *"Kontrolowanie właściwości funkcjonalnych perowskitów poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi"* została przygotowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Beaty Bochentyn, prof. PG. Praca dotyczy wpływu domieszkowania materiałów o strukturze perowskitu metalami przejściowymi oraz możliwości wykorzystania otrzymanych materiałów w ogniwach elektrochemicznych.

Rozprawa liczy 161 stron i została napisana w języku angielskim. Składa się z pięciu rozdziałów, bibliografii, wykazu skrótów oraz spisu rysunków i tabel. Pracę poprzedzają streszczenia w języku angielskim i polskim. Na końcu zamieszczono listę publikacji oraz osiągnięć naukowych doktorantki.

W rozdziale pierwszym przedstawiono motywację oraz tezy pracy. Rozdział drugi zawiera podstawy teoretyczne obejmujące opis ogniw i materiałów wykorzystywanych do ich budowy, a także informacje dotyczące struktury perowskitów i procesu eksolucji. W rozdziale trzecim doktorantka opisała sposób syntezy badanych materiałów oraz wykorzystane techniki badawcze. Najobszerniejszy rozdział czwarty zawiera wyniki badań i ich analizę, zaś w rozdziale piątym przedstawiono wnioski końcowe. Bibliografia obejmuje 229 pozycji; większość cytowanych prac opublikowano w ostatnich 16 latach, choć doktorantka odwołuje się również do starszej literatury.

Doktorantka jest współautorką 6 publikacji w dobrych czasopismach (IF powyżej 5). Prace te zostały zacytowane 77 razy wg Web of Science Core Collection (83 bez ograniczenia do Core Collection). Indeks Hirscha doktorantki wynosi 4. W 3 pracach jest pierwszą autorką, w tym w 2 z nich jest autorką korespondencyjną. Większość publikacji (5) jest powiązana z tematem pracy doktorskiej.

Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland
tel.: (+48) 22 843 70 01 | fax: (+48) 22 843 09 26 | e-mail: director@ifpan.edu.pl | www.ifpan.edu.pl
NIP: 525-000-92-75, Regon: 000326061

Doktorantka aktywnie prezentowała wyniki swoich badań na konferencjach naukowych zarówno w postaci plakatów (7), jak i referatów (5). Brała udział w szkołach tematycznych. Z powodzeniem aplikowała o czas pomiarowy i prowadziła badania na źródłach synchrotronowych. Kierowała grantem NCN PRELUDIUM, była też stypendystką w grantach SOANTA BIS oraz OPUS.

Głównym celem przeprowadzonych badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej było uzyskanie materiału o właściwościach, które kwalifikowałyby go do wykorzystania w ogniwach elektrochemicznych. Doktorantka skupiła się na związkach o strukturze pojedynczego perowskitu $SrTiO_{3-\delta}$ (STO) oraz podwójnego perowskitu $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (SFM). Badała wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na proces eksolucji oraz na stabilność materiału podczas procesów redoks.

We wstępie doktorantka postawiła hipotezy dotyczące właściwości domieszkowanych związków, które weryfikowała w kolejnych podrozdziałach pracy. Pierwszym etapem były badania materiałów na bazie STO, gdzie ko-domieszkowanie niklu i metali przejściowych (Fe, Co, Cu) w założeniu miało usprawnić proces eksolucji i ułatwić redukcję niklu. Kolejne hipotezy dotyczyły badań związków SFM o strukturze podwójnego perowskitu, gdzie domieszkowanie odpowiednimi pierwiastkami miało na celu ustabilizowanie struktury podczas cykli redoks oraz ułatwienie eksolucji żelaza.

Doktorantka przeprowadziła charakterystykę strukturalną badanych materiałów z wykorzystaniem m.in. dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopii elektronowej (SEM, TEM) oraz rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XANES, EXAFS). Ponieważ głównym celem było uzyskanie materiału do zastosowania w ogniwach, przeprowadziła również charakterystykę właściwości temperaturowych, elektrycznych i katalitycznych nowo wytworzonych materiałów. W dalszej części recenzji koncentruję się przede wszystkim na badaniach strukturalnych, w szczególności na spektroskopii absorpcji rentgenowskiej, która stanowi obszar mojej specjalizacji.

W pierwszej serii związków do struktury STO wprowadzono lantan w celu poprawy przewodnictwa elektrycznego oraz cer w celu zwiększenia intensywności zgazowania węgla. Jednak głównym przedmiotem badań był wpływ wprowadzenia do struktury metali przejściowych: samego Ni, bądź Ni z Fe, Co lub Cu. Badania XRD wykazały, że domieszki głównie wbudowały się w strukturę perowskitu. Obrazowanie SEM potwierdziło, że podczas redukcji zaszedł proces eksolucji, zaś STEM-EDS, że wydzielenia zawierają domieszkowane metale przejściowe.

Lokalne otoczenie wokół atomów Ni zostało zbadane za pomocą absorpcji promieniowania synchrotronowego. W przypadku próbek *as-prepared* porównanie widm XANES na krawędzi K Ni pokazuje, że otoczenie we wszystkich przypadkach jest podobne, co dodatkowo potwierdza

wniosek, że atomy Ni wbudowały się w sieć krystaliczną perowskitu. Po redukcji kształt widm zmienia się, co jest wynikiem procesu eksolucji i zmiany lokalnego otoczenia wokół atomów Ni. Dużo wyraźniej widać to w widmach FT-EXAFS. W próbkach *as-prepared* w pierwszej strefie koordynacyjnej dominuje sygnał od sąsiadów tlenowych. Po redukcji sygnał ten ulega dużej zmianie, co sugeruje znaczącą różnicę w strukturze. Zgadzam się z wnioskiem, że jest to najprawdopodobniej efekt eksolucji i powstania nanocząstek składających się ze stopów bimetalicznych (pokazane w STEM-EDS dla LSCT-NiFe i LSCT-NiCo), a wynikowy sygnał jest sumą lokalnego otoczenia atomów Ni pozostających w strukturze, jak i tworzących nanowydzielenia. Z samego kształtu widm można stwierdzić, że znacząca część niklu wchodzi w wydzielenia, większa w przypadku LSCT-NiFe, a mniejsza dla LSCT-NiCo, co notabene koresponduje ze składem wydzieleń wyznaczonym z pomiarów EDS czyli Ni_3Fe i $Co_{2.5}Ni$.

W przypadku próbek zredukowanych dopasowanie widm EXAFS w szerokim zakresie R może być bardzo trudne ze względu na złożoność badanych struktur oraz obecność drugiej fazy. Zasadne byłoby jednak rozważenie prostego dopasowania pierwszej strefy koordynacyjnej z wykorzystaniem pojedynczych ścieżek rozpraszania Ni-O i Ni-M. Po zastosowaniu odpowiednich więzów można byłoby podjąć próbę oszacowania udziału procentowego obu faz. Wynik byłby zapewne obarczony znaczną niepewnością, mógłby jednak stanowić podstawę do porównania wydajności procesu pomiędzy poszczególnymi próbkami.

Doktorantka wykonała również pomiary absorpcji na krawędzi K żelaza. W widmie XANES próbki LSCT-NiFe zaobserwowała wyraźne przesunięcie energetyczne krawędzi absorpcji próbki zredukowanej względem próbki *as-prepared*, podczas gdy widmo FT-EXAFS nie wykazało znaczących różnic. Ponieważ rejestrowany jest sygnał z całej objętości próbki, w materiale zredukowanym sygnał pochodzący od żelaza pozostającego w strukturze może dominować. Niemniej zmiany powinny być widoczne zarówno w widmach XANES, jak i EXAFS. Jednym z możliwych wyjaśnień byłby problem z kalibracją energii; zakładam jednak, że możliwość ta została przez doktorantkę zweryfikowana i wykluczona.

Pomimo przedstawionych powyżej zastrzeżeń i komentarzy badania absorpcyjne zostały wykonane starannie i w istotny sposób uzupełniły informacje o lokalnej strukturze wokół atomów domieszek w analizowanych materiałach LSCT.

Kolejnym krokiem było przetestowanie wpływu domieszkowania La lub Nb na ustabilizowanie struktury perowskitów podwójnych SFM podczas reakcji redoks. Badania dyfrakcyjne nie wykazały obecności dodatkowych faz. W przypadku badań absorpcyjnych pomiary na krawędzi K tlenu potwierdziły, że próbki po reoksydacji wracają do struktury wyjściowej, oprócz próbki domieszkowanej Nb (SFMNb). Jest to bardzo interesujące jeżeli weźmie się pod uwagę dyfraktogramy, które nie wykazują istotnych zmian pomiędzy próbkami. Nawet jeżeli uwzględni się, że dyfrakcja, w przeciwieństwie do absorpcji, nie daje informacji o fazach amorficznych, to prowadzi to tylko do dalszych pytań o strukturę tej próbki. Należy bowiem pamiętać, że rozkład

gęstości stanów jest pochodną struktury danego materiału. Wygląda jednak na to, że pytania te przynajmniej na razie zostaną otwarte, bowiem do dalszych badań został wyselekcjonowany związek LSFM.

W przypadku widm FT EXAFS na krawędzi K Fe dla próbek SFM, LSFM, SFMNb różnice w długości wiązań Fe-O są tak niewielkie, że trudno to ocenić patrząc tylko na widma przedstawione na rysunku 4.23. Dopasowanie pierwszej strefy koordynacyjnej, która składa się z atomów tlenu, nie powinno nastręczać problemów, a w prosty sposób pokazałoby dynamikę długości wiązań dla kolejnych próbek. I, o ile zgadzam się, że analiza ilościowa dalszych stref koordynacyjnych może być niemożliwa choćby ze względu na zbyt dużą liczbę parametrów, to radziłabym także ostrożność przy analizie jakościowej. Przy dużej liczbie nakładających się ścieżek rozpraszania, w tym wielokrotnych, twierdzenie, że widoczne maksimum odpowiada długości któregoś wiązania nie musi być prawdą. Natomiast bardzo dobrym posunięciem jest wykorzystanie analizy falkowej do określenia położeń atomów.

Do dalszych badań doktorantka wybrała perowskit LSFM, ponieważ domieszkowanie lantanem zapewniło znaczącą poprawę zarówno stabilności, jak i przewodnictwa elektrycznego w porównaniu ze związkiem wyjściowym. Jako ko-domieszki zastosowano Ni, Co oraz Cu. Pomiary rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej przeprowadzono jednak wyłącznie dla próbek domieszkowanych miedzią (LSFCM), które wykazały szczególnie interesujące właściwości. Podczas redukcji, w wyniku procesu eksolucji, na ich powierzchni tworzą się nanocząstki złożone z żelaza otoczone warstwą atomów miedzi, co jest wyraźnie widoczne na mapach STEM-EDS. Widma XANES na krawędzi K Cu potwierdzają, że redukcja sprzyja powstawaniu miedzi metalicznej. Warto jednak rozważyć, czy różnica amplitudy widm XANES względem wzorca wynika z obecności dodatkowej fazy, czy też jest efektem niskowymiarowości powstałych otoczek. W przypadku widm na krawędzi K Fe dla próbek zredukowanych zasadne byłoby natomiast rozważenie możliwości wyodrębnienia sygnału od metalicznego Fe, najprawdopodobniej obecnego w wydzieleniach.

Wyniki dla LSFCM wyznaczyły kolejny krok, którym jest ko-domieszkowanie miedzi z Co lub Ni. Wstępne badania wykazały, że taki typ domieszkowania pozwolił na zachowanie wyższej stabilności materiałów LSFM, zwłaszcza w przypadku ko-domieszkowania Ni-Cu. Planowana jest kontynuacja badań nad tymi związkami.

Podsumowując, doktorantka przedstawiła charakterystykę 24 nowo wytworzonych związków, których właściwości projektowano w celu zwiększenia wydajności eksolucji i aktywności katalitycznej oraz dostrojenia stabilności podczas procesów redoks. Głównym celem było uzyskanie materiału o właściwościach umożliwiających zastosowanie w ogniwach elektrochemicznych. W swych badaniach doktorantka wykorzystała szeroki zestaw metod eksperymentalnych, w tym techniki synchrotronowe, co wymagało przygotowywania i składania wniosków o czas pomiarowy.

Praca została przygotowana bardzo starannie. Autorka nie uniknęła jednak drobnych pomyłek, nieścisłości i niedociągnięć, z których kilka przedstawiam poniżej.
str. 75 pod koniec pierwszego akapitu *"Furthermore, the formation of new orbital states resulting from Ni 3d-O 2p hybridization would be strengthened with a lowering of the symmetry around the scatterer (here Ni)."* Chodzi tu raczej o atom centralny czyli *"absorber"*.
str. 78 rys. 4.10 skala osi R+dR na górnych wykresach nie pokrywa się ze skalą na dolnych, w rezultacie nie wiadomo więc jaka ona jest.
str. 78 pomiar w trybie fluorescencyjnym zbiera sygnał z objętości próbki, a nie tylko z powierzchni i okolic.
str. 94 gęstości stanów są proporcjonalne do intensywności absorpcji, dlatego nie powinno się twierdzić, że *"Elevated white-line intensities correspond to diminished DOS values."*

Najpoważniejsze zastrzeżenie redakcyjne dotyczy bibliografii, liczącej 229 pozycji. W okolicy cytowania nr 115 numeracja przestaje odpowiadać właściwym artykułom. W przypadku cytowań w formie „ktoś et al. [xx]" identyfikacja właściwej publikacji jest jeszcze możliwa, natomiast przy odwołaniach zawierających wyłącznie numer staje się istotnie utrudniona. Usterkę tę uważam za znaczącą, ponieważ utrudnia ona jednoznaczną identyfikację źródeł przywoływanych w tekście. Ponadto doktorantka odwołuje się do prac nr 230-234, które nie znajdują się w bibliografii. Sugeruję przygotowanie erraty zawierającej prawidłową bibliografię i dołączanie jej do rozprawy przy zamieszczaniu pracy w repozytoriach i bazach publikacji.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości naukowej pracy. Doktorantka podjęła w dysertacji ważną i aktualną tematykę dotyczącą projektowania materiałów perowskitowych o właściwościach istotnych dla zastosowań w ogniwach elektrochemicznych. Za szczególnie wartościowy element pracy uważam systematyczne zbadanie wpływu domieszkowania metalami przejściowymi na proces eksolucji oraz stabilność podczas cykli redoks szerokiej grupy nowo wytworzonych materiałów. Badania 24 związków, prowadzone z wykorzystaniem komplementarnych technik, w tym metod synchrotronowych, pozwoliły zweryfikować postawione hipotezy i zrealizować założony cel pracy. Doktorantka wykazała się umiejętnością stosowania zaawansowanych technik badawczych, prowadzenia analizy danych oraz krytycznej interpretacji uzyskanych wyników. Przedstawione wyniki stanowią spójny i oryginalny wkład w badania nad materiałami perowskitowymi.

Praca doktorska mgr inż. Agaty Duckiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego należącego do dyscypliny Inżynieria Materiałowa. Stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Gdańskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Anna Wolska