Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
Wpłynęło dnia 17.10.2026
L.dz. 52/2026
Podpis

Warszawa, dn. 11 października 2026 r.

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

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Agaty Duckiej

pod tytułem Controlling functional properties of perovskites via transition metal doping;
Kontrolowanie właściwości funkcjonalnych perowskitów poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi
przygotowanej pod kierunkiem:
dr hab. inż. Beaty Bochentyn

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

Praca mgr. inż. Agaty Duckiej dotyczy materiałów elektrodowych do urządzeń elektrochemicznych SOC (zarówno tlenkowych ogniw paliwowych SOFC, jak i tlenkowych elektrolizerów SOEC), w tym zaprojektowania materiałów o odpowiedniej stabilności oraz zdolności do eksolucji na powierzchni nanocząstek metali. W pracy badany był wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na stabilność struktury, przewodność elektryczną, właściwości katalityczne, ale przede wszystkim na zdolność układu do kontrolowanej eksolucji w dwóch grupach materiałów o strukturze perowskitu – pojedynczego perowskitu $SrTiO_3$ (STO) oraz podwójnego perowskitu $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-d}$ (SFM). Zagadnienia związane z eksolucją nanocząstek metali na powierzchni w ostatnich latach przyciągają bardzo duże zainteresowanie różnych grup badawczych, w szczególności tych zajmujących się urządzeniami elektrochemicznymi SOC pracującymi w warunkach redukujących. Tak więc tematykę pracy należy ocenić jako bardzo aktualną i ważną dla środowiska naukowego. Doktorantka analizuje i podkreśla współdziałanie badanych materiałów z klasycznymi elektrolitami stosowanymi w ogniwach SOFC i elektrolizerach SOEC, podkreślając w ten sposób kontekst aplikacyjny prowadzonych badań materiałowych.

Oceniana praca doktorska ma dość klasyczny układ, z częścią teoretyczno-literaturową (Rozdziały 1 i 2) na początku, opisem metod badawczych i metod otrzymywania materiałów (Rozdział 3), główną częścią przedstawiającą uzyskane w pracy wyniki (Rozdział 4), kończąc się podsumowaniem i wnioskami w Rozdziale 5. Chciałbym szczególnie docenić konstrukcję pierwszego rozdziału, który zaczyna się od bardzo klarownego i dobrze przygotowanego

Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl

wyróżnienia motywacji naukowej do podjęcia się badań w tej tematyce, z tej motywacji jasno wynikają ciekawe obszary badawcze i tematy, na które nauka w tej chwili nie zna jeszcze odpowiedzi (research gaps) i wreszcie z których to wyzwań bezpośrednio wyłonił się główny cel naukowy niniejszej pracy. Doktorantka uzupełnia cel pracy także o 4 główne hipotezy badawcze, których weryfikacja wymaga odpowiedzi na 3 pomocnicze pytania, z których z kolei wynika dobór odpowiednich metod badawczych, a także oczekiwane efekty pracy. Wydaje się, że taka konstrukcja Rozdziału 1 dobrze porządkuje całą strukturę pracy doktorskiej.

Celem ogólnym pracy, przedstawionym przez mgr. inż. Agatę Ducką było domieszkowanie różnych matryc strukturalnych (perowskit pojedynczy i podwójny) łatwo dostępnymi kationami metali (Fe, Co, Ni oraz Cu) w celu przeprowadzenia procesu eksolucji. Z tym celem wiązało się scharakteryzowanie właściwości fizycznych uzyskanych materiałów, w tym ich stabilności w warunkach redox, właściwości elektronowych, przewodnictwa elektrycznego czy też zdolności katalitycznych. Hipotezy badawcze dotyczyły m.in. wpływu kationów metali przejściowych na wzmocnienie procesu eksolucji; poprawy stabilności układu poprzez odpowiednie domieszkowanie aliowalentne; znaczenia, dla procesu eksolucji, naprężeń powstających podczas przemiany fazowej; powstawania w procesie eksolucji rozłącznych ziaren Fe oraz Cu zamiast roztworu Fe-Cu.

Praca doktorska została przygotowana w języku angielskim. Pracę czyta się bardzo dobrze, gdyż Doktorantka tworzy bardzo klarowną i spójną narrację, operując dobrym, precyzyjnym językiem naukowym. Być może chwilami stosowany język jest dość lekki (np. str. 27 – w wolnym tłumaczeniu mamy: „Zanim zagłębimy się w różnice między typami materiałów"), ale to nie przeszkadza w odbiorze treści, a może nawet wzmacnia wiarygodność budowanego przekazu.

W zestawieniu z bardzo dobrą warstwą słowną pracy niedosyt pozostawia układ edytorsko-graficzny, tzw. layout. Niektóre rozdziały są bardzo długie i wskazane byłoby wyróżnienie podrozdziałów czy sekcji, np. dotyczących redukcji, aby ułatwić czytelnikowi uporządkowanie tej bardzo dużej ilości informacji, z kolei w innym miejscu, np. na str. 25, jest podrozdział, ale został on umieszczony na środku wykresu, co powoduje, że jest słabo widoczny. Wśród różnych niedoskonałości edytorskich można by wymienić także m.in. podpisy rysunków i tabel często zlewają się z tekstem; justowanie linii, np. na stronie 101, powoduje nieczytelne rozciągnięcie tekstu; omówienie wykresów i tabel w tekście często znajduje się dość daleko od samego rysunku; w niektórych sytuacjach, np. rysunek Fig. 4.26 na str. 101, warto zadbać o powiększenie wykresu do pełnej strony, aby lepiej uwidocznić wiele małych szczegółów. Wymienione elementy układu graficznego oczywiście nie są dyskwalifikujące, ale szkoda, że takie niedbałości utrudniają odbiór treści pracy.

Przegląd literatury przedstawiony w rozdziale 2 jest przygotowany na bardzo wysokim poziomie. Zagadnienia dotyczące zarówno właściwości materiałów perowskitowych, jak i procesu eksolucji omówione zostały bardzo kompleksowo, ze znajomością aktualnej literatury naukowej, pokazując

Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl

bardzo dobrą znajomość Doktorantki aktywności naukowej innych zespołów badawczych zajmujących się tą tematyką. Mgr Ducka umiejętnie wykorzystuje dane literaturowe także na etapie dyskusji wyników eksperymentalnych.

Realizacja postawionego w pracy celu głównego oraz hipotez badawczych wymagała wykorzystania różnorodnych metod i technik badawczych, które zostały przez Doktorantkę dobrze opisane, a ich użycie logicznie uzasadnione. Szczególnie cenne wydają się wyniki rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS, dostarczając unikatowych informacji dotyczących m.in. lokalnej koordynacji atomów i w konsekwencji pozwalających lepiej zrozumieć procesy zachodzące w badanych próbkach. Jednocześnie jest to dość wymagająca technika, nie tylko w kontekście dostępu do dużej infrastruktury (w pracy korzystano zarówno z centrum Solaris jak i infrastruktury ESRF), ale przede wszystkim wymaga wiedzy i doświadczenia w złożonych i wymagających analizach. W mojej opinii mgr inż. Ducka w swojej pracy bardzo dobrze wykorzystała możliwości tych metod, wykazując wysokie kompetencje merytoryczne. Kluczowe dla realizacji celów pracy były także pomiary mikroskopowe a moją szczególną uwagę przykuł wynik z SAED pokazujący, że ziarna powstałe w procesie eksolucji w rodzinie LSCT mają orientację taką samą jak sieć krystaliczna. Należy zauważyć, że obrazowanie mikroskopowe przeprowadzono na wielu różnych urządzeniach. Z jednej strony należy bardzo docenić tak bogatą współpracę Doktorantki z różnymi zespołami badawczymi, gdyż to buduje bardzo cenne doświadczenie i kompetencje, ale jednocześnie wprowadza dodatkową zmienną w postaci różnej infrastruktury do i tak złożonego układu. W rozdziale 3, oprócz opisu technologii otrzymywania, przedstawiono w sposób klarowny także warunki otrzymywania materiałów, ale przede wszystkim uzasadnienie zastosowania konkretnych kationów domieszki i ich oczekiwanej roli w materiale.

Zasadniczą część pracy stanowi rozdział 4, w którym przedstawiono i omówiono wyniki eksperymentalne uzyskane przy użyciu różnych technik badawczych. Doktorantka bardzo umiejętnie komentuje prezentowane wyniki, porównując je z literaturą, dyskutując z wcześniejszymi pomiarami i wynikami oraz nawiązując do postawionych w pracy hipotez. Ta dyskusja często ma charakter spekulatywny, przy czym każde z proponowanych wyjaśnień wydaje się być bardzo racjonalne, logiczne i spójne z wynikami eksperymentalnymi. Najcenniejsze w moim odczuciu są te elementy dyskusji, które mgr Ducka kończy konkluzjami. Przykładowo, w przypadku rodziny LSCT Doktorantka przeprowadziła ciekawą dyskusję i skonkludowała, że mamy do czynienia z preferowanym stopniem utleniania 3+ dla ceru oraz 2+ dla domieszki kobaltowej, zaś puchnięcie komórki elementarnej podczas redukcji powiązała przede wszystkim z powstaniem luk tlenowych. Innym przykładem, który kończy się jednoznacznymi konkluzjami, jest przeprowadzenie szeregu analiz, które doprowadziły do zaproponowania mechanizmu tworzenia na powierzchni LSFCM nanocząstek o strukturze typu core-shell (Fig. 4.35) – w moim odczuciu jest to jeden z najciekawszych wyników pracy. W niektórych przypadkach dyskusja pozostawia czytelnika z niepewnością wynikającą z kilku możliwych wyjaśnień. Z jednej strony unikanie ferowania wyroków, przy braku jednoznacznych argumentów, jest rzetelnym zastosowaniem metodologii

Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl

naukowej i jest kolejnym dowodem dojrzałości naukowej, ale z drugiej strony czasem chciałbym skorzystać z doświadczenia Doktorantki i usłyszeć, które wytłumaczenie wydaje jej się najbardziej wiarygodne. Przykładowo, komentując duży wzrost przewodnictwa próbek LSCT-NiFe w wyniku redukcji (str. 83) Doktorantka przedstawia różne możliwe wyjaśnienia tego efektu. Ale miło by było skorzystać z doświadczenia i wiedzy Doktorantki i poznać jej zdanie, który z tych wariantów jest bardziej prawdopodobny.

W kontekście porządkowania ogromu wyników zawartych w pracy bardzo cenne są zwięzłe podsumowania na końcu każdego z podrozdziałów oraz dyskusja, czy wyniki te w całości lub częściowo potwierdzają hipotezy badawcze. Generalnie, przeprowadzone badania częściowo potwierdzają postawione na początku pracy hipotezy, wykazując m.in. że odpowiednie domieszkowanie umożliwia kontrolowanie właściwości badanych materiałów, w szczególności procesu eksolucji, ale także wpływa na stabilność, transport elektryczny jak i na właściwości katalityczne.

Rolą recenzenta jest nie tylko podkreślenie mocnych stron pracy, ale także wskazanie nieuniknionych niedociągnięć albo wejście w dyskusję naukową dotyczącą prezentowanych wyników. Prosiłbym Doktorantkę o ustosunkowanie się do kilku moich przemyśleń, które powstały podczas analizy doktoratu:

- Prosiłbym o komentarz dotyczący procesu eksolucji - Jak duże ziarna powstają w procesie i jaki mają rozkład rozmiarów. Czy proces eksolucji umożliwia kontrolę rozmiaru ziaren? Czy potrzeba rozmiarów nanometrycznych, aby poprawić właściwości katalityczne?

- We wprowadzeniu pokazano, od jakich parametrów powierzchni zależy proces nukleacji ziaren. Czy na podstawie zdjęć SEM i rozkładów wielkości ziaren oraz miejsc, w których występują, można powiedzieć coś o badanych materiałach? Np. o energii aktywacji procesu nukleacji lub też o napięciu powierzchniowym. Co można powiedzieć o jakości kontaktu powstałych ziaren? - bowiem jedną z kluczowych cech procesu eksolucji powinna być dobra jakość kontaktu?

- Prosiłbym o komentarz dotyczący warunków, w jakich przeprowadzano proces eksolucji. Dlaczego w procedurze redukcji stosowane były te konkretne temperatury i czasy redukcji? Jakich zmian w procesie nukleacji i efektach tego procesu należałoby się spodziewać, modyfikując temperaturę i czas redukcji?

- Badane układy, w szczególności domieszkowany SFM staje się bardzo złożonym układem, 6 elementowym, z niewielkimi udziałami molowymi poszczególnych kationów domieszki. W takiej sytuacji szczególnie ważne jest stosowanie reagentów o wysokiej czystości. Jakie były czystości reagentów? Czy była badana zgodność składu chemicznego badanych próbek z ich składem nominalnym? Ale także powstaje pytanie

Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl

czy przy tak wieloelementowym układzie można by się spodziewać jakiś efektów wysokoentropowych?

- NiYSZ jest referencyjnym materiałem elektrodowym także dlatego, że dobrze współpracuje z referencyjnym elektrolitem YSZ. Co można powiedzieć o interakcji, o stabilności badanych materiałów z YSZ albo innym elektrolitem.

- Na str. 23 pojawia się dyskusja wyników pomiarów elektrycznych wskazująca, że rozciągnięcie półokręgów na wykresach Nyquista wynika, jak zrozumiałem, z właściwości celki pomiarowej. Wydaje się jednak, że w tej dyskusji należałoby uwzględnić także złożoność właściwości badanych materiałów i procesów transportowych, które mogą skutkować zbliżonymi stałymi relaksacji.

- Dlaczego zmiany współczynnika rozszerzalności temperaturowej, TEC, czyli zmiany w funkcji temperatury, zostały powiązane z wielkością komórki elementarnej, np. na str. 68 TEC dla LSCT-NiCo? Podobnie prosiłbym o komentarz dotyczący wyników przewodności, np. dla SFMNb (Tab. 4.6), które zostały skonkludowane, że wyższa koncentracja luk tlenowych wpływa na energię aktywacji przewodnictwa, czyli zmianę w funkcji temperatury.

Mgr. inż. Agata Ducka uzyskała wiele wartościowych i oryginalnych wyników naukowych, czego pośrednim dowodem jest także szereg publikacji naukowych zawierających wyniki pracy doktorskiej. Doktorantka jest współautorką 6 publikacji, w tym 5 bezpośrednio powiązanych z doktoratem, a w 3 publikacjach jest pierwszą autorką. Publikacje opublikowane zostały w czasopismach o wysokiej pozycji naukowej, a liczne cytowania świadczą o jakości i zainteresowaniu środowiska naukowego. Doktorantka prezentowała swoje wyniki na wielu konferencjach międzynarodowych, a swoje doświadczenie budowała także w projektach badawczych, w tym NCN PRELUDIUM finansującym badania w ramach niniejszego doktoratu. Jest to dorobek zasługujący na uznanie i wyróżniający Doktorantkę.

1. Wniosek końcowy

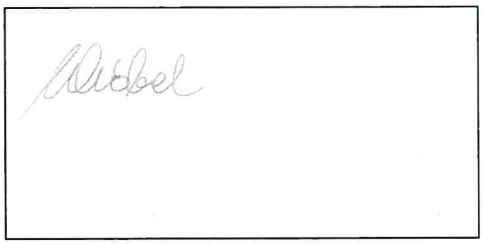
Przedstawiona rozprawa mgr. inż. Agaty Duckiej zawiera wiele oryginalnych wyników poszerzających stan wiedzy w tematyce eksolucji nanocząstek metalicznych z materiałów o strukturze perowskitu. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz szeroką wiedzą teoretyczną dotyczącą materiałów perowskitowych stosowanych w ogniwach paliwowych. O jakości uzyskanych wyników świadczy także dorobek publikacyjny. Z racji na mnogość zrealizowanych badań, dojrzałość w prowadzeniu dyskusji wyników i dorobek publikacyjny rozprawa mgr. inż. Agaty Duckiej zasługiwałby na wyróżnienie. Niestety do pełnego

Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl

wyróżnienia brakuje mi pogłębienia dyskusji wpływu innych czynników na proces eksolucji, np. wpływu temperatury i czasu redukcji.

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 inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

Wojciech Wróbel



Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel.: 22 234 72 67
wojciech.wrobel@pw.edu.pl