

Dr hab. inż. Barbara SWATOWSKA, prof. AGH
Instytut Elektroniki
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków 27.09.2023



RPL/43275/2023 P
Data: 2023-10-19

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ**

Tytuł rozprawy:

***Tytanian strontu podstawiany żelazem jako elektroda tlenowa
w wysokotemperaturowych ogniach paliwowych (ang. Development of iron
doped strontium titanates as oxygen electrode for solid oxide fuel cells)***

Autor rozprawy:

mgr inż. Aleksander Mroziński

Promotor: prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński

Ogniwa paliwowe nie są odkryciem XXI wieku, ale intensywny ich rozwój zaczął mieć miejsce właśnie w tym stuleciu, m.in. ze względu na panujący trend ochrony środowiska oraz skończone zasoby tradycyjnych źródeł energii. Niemiecko-szwajcarski chemik Christina Friedrich Schönbein już w 1838 roku odkrył zasadę działania ogni wodorowych, a na podstawie jego prac w 1839 roku walijski naukowiec Wiliam Grove stworzył pierwsze działające ogniwo paliwowe. Autorem modelu matematycznego działania tego urządzenia jest Walther Hermann Nerst (1887), którego równanie opisuje korelację potencjału elektrody ogniwa paliwowego z potencjałem standardowym oraz stężeniami reagentów procesu elektrochemicznego. Dopiero w 1958 roku wytworzono pierwsze działające ogniwa paliwowe, przeznaczone do spalania gazowej formy wodoru, ale na praktyczne zastosowanie musiały one poczekać prawie 10 lat, kiedy to w Stanach Zjednoczonych wykorzystano ogniwa z polimerowymi membranami jako źródła wody i elektryczności w jednym z programów kosmicznych. W 2005 roku firma Intelligent Energy stworzyła pierwszy na świecie motocykl ENV, w pełni zasilany ogniwami paliwowymi.

Bez względu na rodzaj ogniwa paliwowego, jego zadaniem jest generowanie energii elektrycznej w procesie utleniania paliwa, które jest dostarczane do ogniwa. Niezaprzeczalną zaletą tych urządzeń jest fakt, że nie muszą być ładowane przed uruchomieniem oraz to, że są szybko gotowe do użycia – wymagają jedynie krótkiego czasu do nagrzania. Spośród kilku rodzajów ogni w paliwowych najpopularniejsze to wodorowe ogniwa paliwowe oraz ogniwa SOFC – z zestalonym elektrolitem tlenkowym, często nazywane ogniwami stałotlenkowymi, a ich elektryczna wydajność mieści się w przedziale od 35 do 45%.

Pan mgr inż. Aleksander Mroziński w swojej rozprawie doktorskiej skupia się właśnie na ogniwach SOFC, a dokładniej na badaniach tytanianu strontu, domieszkowanego żelazem, jako

potencjalnego materiału elektrodowego do wspomnianych ogniów. Dzięki możliwościom zmiany niestechiometrii związku poprzez wprowadzanie różnych ilości podstawianego żelaza, Autor podjął się próby określenia specyfiki procesów elektrochemicznych, zachodzących w materiałach typu STFx oraz STF-x podczas reakcji redukcji tlenu, ze zwróceniem uwagi na procesy, które w zależności od użytego materiału, zauważalnie ograniczają sprawność elektrod. Przeprowadzono szereg badań strukturalnych i elektrycznych, których wyniki zostały przeanalizowane, a następnie opisane w cyklu 5 publikacji, stanowiącym osiągnięcie doktoranta.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim, składa się z 5 rozdziałów oraz elementów dodatkowych, jak: wykaz akronimów i symboli, streszczenie pracy w języku angielskim – niestety brak streszczenia w języku polskim, wykaz rysunków, bibliografia oraz kompletne informacje o działalności naukowej Autora. Rozdział pierwszy to wprowadzenie w tematykę pracy: zawiera omówienia zasady działania i budowy ogniwa paliwowego SOFC, a także informacje o materiałach elektrodowych, procesie redukcji tlenu oraz o możliwościach domieszkowania tytanianu strontu SrTiO_3 . Rozdział drugi obejmuje odniesienie do literatury, wskazując na obszary z brakami wiedzy oraz cele i hipotezy naukowe Doktoranta. Rozdział trzeci dokumentuje informacje o przeprowadzonych badaniach i analizach, z odniesieniem do publikacji stanowiących osiągnięcie Doktoranta. Rozdział piąty zawiera pełne wersje pięciu publikacji, będących głównym osiągnięciem naukowym Autora, wraz z tabelami informującymi o wkładzie każdego ze współautorów w powstanie danego artykułu. Całość zwieńcza podsumowanie, w którym Autor wymienia najważniejsze osiągnięcia pracy, a także wskazuje możliwe kierunki rozwoju zrealizowanych badań.

1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez Autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?

Przedstawiona do recenzji dysertacja ma przede wszystkim charakter eksperymentalny i aplikacyjny. Autor w rozdziale drugim sformułował następujący cel badawczy pracy: *celem rozprawy doktorskiej jest lepsze zrozumienie materiałów typu STFx z rodziny tytanianów strontu, domieszkowanych żelazem, a także określenie ograniczeń tych materiałów, co pozwoli wskazać możliwości ich modyfikacji, aby stały się realną alternatywą dla zastosowań jako elektrody tlenowe w ogniwach SOFC, pracujących w temperaturach nawet rzędu 700°C.*

Dobór metod pomiarowych oraz zakres analiz wynikał z powyższego celu, co sprowadziło się do wykazania, że możliwe jest uzyskanie elektrody elektrochemicznej o niskiej rezystancji ASR i dużej gęstości mocy, na poziomie zbliżonym do nowoczesnych materiałów (np. LSCF – ferryt lantanowo-strontowo-kobaltowy), charakteryzujących się niskim przewodnictwem elektronowym. Ponadto istotny aspekt badawczy skupił się na możliwościach zastosowania zoptymalizowanych elektrod STFx w ogniwie paliwowym o wydajności porównywalnej z LSCF w temperaturze pośredniej (700°C). Doktorant musiał odpowiedzieć na pytania dotyczące istoty procesów elektrochemicznych w reakcji redukcji tlenu (ORR) porowatych elektrod $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, a także określić jaki jest wpływ niestechiometrii miejsca A na właściwości mikrostrukturalne i elektrochemiczne elektrod na bazie tytanianu strontu, domieszkowanego żelazem. Taki zakres badań pozwolił sformułować 2 hipotezy rozprawy:

- *Dla materiałów $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFx) o niskim przewodnictwie elektrycznym (poniżej 1 S/cm) możliwe jest otrzymanie elektrod porowatych o rezystancji polaryzacyjnej poniżej 100 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ w zakresie temperatur 700–750°C.*
- *Stosując kombinację technik EIS, DRT i ECM, można ilościowo i jakościowo zdefiniować*

procesy elektrochemiczne, zachodzące w elektrodach porowatych na bazie materiałów $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$.

Realizacja recenzowanej pracy obejmuje selekcję i dobór materiałów do badań w oparciu o analizę doniesień literaturowych, otrzymywanie wybranych materiałów z wykorzystaniem metody reakcji w stanie stałym, szereg badań fizykochemicznych właściwości materiałów sypkich (przewodność elektryczna, rozszerzalność cieplna – badania dylatometryczne, współczynnik wymiany powierzchniowej, itp.), badania symetrycznych elektrod z użyciem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz analiza rozkładu czasów relaksacji DRT.

Problemy naukowe zostały trafnie i jasno sprecyzowane, a zakres prac eksperymentalnych właściwie zaplanowany i zrealizowany.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł świadczący o dostatecznej wiedzy Autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Rozprawa zawiera 79 pozycji literaturowych, spośród których Autor przytacza 2 prace ze swoim współautorstwem. Zebrane w bibliografii źródła pochodzą z okresu 1996-2023, z czego ponad połowa z lat 2010-2023. Ranga wielu z cytowanych czasopism jest bardzo wysoka (np. Journal of Hydrogen Energy, Solid State Ionics, Renewable and Sustainable Energy Review, itp.), a zakres tematyczny, objęty przez cytowane czasopisma, jest w pełni adekwatny do tematu rozprawy. Świadczy to o rzetelnym ujęciu w rozprawie aktualnych doniesień literaturowych na temat zastosowania różnych materiałów elektrodowych w ogniwach SOFC, czy też możliwości domieszkowania tytanianu strontu żelazem i potwierdza znajomość Doktoranta współczesnej literatury, związanej z tematyką rozprawy.

3. Czy Autor rozwiązał postawiony problem, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

W świetle sformułowanych hipotez, zaplanowany i konsekwentnie realizowany przez Autora zakres prac technologiczno-pomiarowych jest zasadny. Przeprowadzone pomiary z użyciem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), metody Van der Pauwa, mikroskopii skaningowej (SEM z analizą EDX), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), dylatometrii, a następnie analiza uzyskanych wyników wykazały słuszność poczynionych założeń. Na tej podstawie można stwierdzić, że Doktorant posiada umiejętności planowania i prowadzenia eksperymentów oraz analiz naukowych. Dowodzą tego również jego publikacje oraz wystąpienia konferencyjne.

Forma prezentacji uzyskanych rezultatów zarówno w rozprawie, jak i publikacjach, jest kompletna i jednoznaczna.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek Autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Rezultaty, uzyskane przez Pana Aleksandra Mrozińskiego są potwierdzeniem, a także uzupełnieniem stanu wiedzy w zakresie właściwości materiałów elektrodowych w ogniwach SOFC. Jest to tematyka aktualna i ważna zarówno dla branży materiałowej, elektronicznej, jak i energetycznej. Pięć publikacji, które stanowią główny trzon rozprawy, dowodzą obydwu hipotez. W pierwszym artykule: *Electrochemical properties of porous $Sr_{0.86}Ti_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ oxygen electrodes in solid oxide cells: Impedance study of symmetrical electrodes*, opublikowanym w International Journal of Hydrogen Energy (2019) dokonano oceny materiału

$\text{Sr}_{0.86}\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) w kontekście możliwości zastosowania jako porowatej elektrody tlenowej dla SOFC. Wykorzystując metodę EIS wykonano badania porowatych elektrod na symetrycznych próbkach spiekanych w różnych temperaturach (900°C, 950°C, 1000°C oraz 1050°C). W celu określenia zachodzących procesów elektrochemicznych zbadano symetryczną próbkę spiekaną w temperaturze 1000°C w funkcji różnych temperatur i różnej wartości pO_2 . Wkład Autora w powstanie tej pracy obejmuje przygotowanie wysokiej jakości, powtarzalnych elektrod symetrycznych STF35, szczegółową charakterystykę elektryczną i elektrochemiczną symetrycznych elektrod oraz określenie procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodach (zastosowanie DRT) i wyjaśnienie zjawisk determinujących szybkość reakcji elektrody porowatej.

Artykuł II zatytułowany *The influence of Iron Doping on Performance of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Oxygen Electrode for SOFC* (ECS Transactions, 2019) dotyczy badań związków $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFx) o różnej zawartości żelaza ($x = 0,35; 0,50; 0,70$). Wykonano podstawowe badania materiałowe, takie jak czteropunktowe pomiary rezystancji, dylatometrię, XRD oraz SEM. Przewodność DC materiałów STFx, wytworzonych w reakcji w stanie stałym, mierzono w postaci gęstych peletek, a dla porowatych warstw STF50 mierzono w funkcji grubości elektrody (1, 2, 3, 4 warstwy sitodruku). Udział Autora to przygotowanie wysokiej jakości materiału STFx na elektrody oraz szczegółowa charakterystyka elektryczna materiału STFx i jego składu chemicznego.

W Artykule III *Effect of sintering temperature on electrochemical performance of porous $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.35, 0.5, 0.7$) oxygen electrodes for solid oxide cells*, wydanym w Journal of Solid State Electrochemistry (2020) poszerzono zakres badań i uzupełniono wiedzę o materiale STF z różną zawartością żelaza. Zaprezentowano wyniki pomiarów EIS, SEM oraz analizę jakościową różnic w procesach elektrochemicznych.

Artykuł IV pt.: *Study of Oxygen Electrode Reactions on Symmetrical Porous $\text{SrTi}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{3-\delta}$ Electrodes on $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Electrolyte at 800°C-500°C* w Electrochimica Acta (2020), dotyczy oceny jakościowej i ilościowej procesów elektrochemicznych zachodzących dla materiału STFx ($x = 0,70$; STF70), które uzyskały najbardziej obiecujące wyniki w Artykule III. W celu określenia etapu, który decyduje o szybkości reakcji elektrochemicznej, przeprowadzono testy EIS próbek symetrycznych w różnych temperaturach i dla różnego ciśnienia parcjalego tlenu pO_2 . Analizę DRT rozszerzono także o wybór konkretnych parametrów, wpływających na wynikową dekonwolucję.

Artykuł V *Impact of Strontium Non-Stoichiometry of $\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ on Structural, Electrical, and Electrochemical Properties for Potential Oxygen Electrode of Intermediate Temperature Solid Oxide Cells* (International Journal of Hydrogen Energy, 2023) zawiera szczegółową analizę właściwości strukturalnych, elektrycznych i elektrochemicznych materiałów $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{3-\delta}$ (STF-x). Analiza umożliwiła znalezienie optymalnej stechiometrii materiału STF70, charakteryzującego się najlepszymi parametrami użytkowymi. Prace skupiały się na badaniu zarówno próbek symetrycznych, jak i kompletnych ogniów. Autorski wkład Doktoranta to przygotowanie wysokiej jakości powtarzalnego materiału STF-x do zastosowania jako porowate elektrody na próbkach symetrycznych oraz SOFC, charakteryzacja elektryczna materiałów STF-x z określeniem stałych k^* (współczynnik chemicznej wymiany powierzchniowej tlenu) i D^* (współczynnik dyfuzji chemicznej tlenu) oraz wskazanie stopnia zmian k^* i D^* wraz ze zmianami zawartości strontu w materiałach STF-x. Ponadto w pracy zawarta jest szczegółowa charakterystyka elektrochemiczna próbek symetrycznych i ogniów paliwowych, a także wyjaśnienie zjawisk determinujących szybkość reakcji elektrody porowatej.

Prace technologiczne oraz pomiarowe, zrealizowane przez Pana Aleksandra Mrozińskiego mają szczególne znaczenie w eksperymentach nad optymalizacją struktur ogniw paliwowych SOFC oraz zwiększaniem efektywności już istniejących rozwiązań. Z badań i analiz, wykonanych przez Doktoranta wynikają praktyczne wnioski dotyczące „projektowania” materiału elektrodowego, spełniającego konkretne wymagania dla ogniw paliwowych. Zaprezentowane wyniki w pełni potwierdzają, że zdefiniowany cel pracy został osiągnięty i nie pozostawiają wątpliwości, co do prawidłowości przeprowadzonych badań czy stosowanej technologii, a w konsekwencji – kompetencji naukowych Pana mgr inż. Aleksandra Mrozińskiego.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyć można:

- optymalizację parametrów procesu reakcji w stanie stałym do wytwarzania materiałów z grupy tytanianów strontu domieszkowanych żelazem o różnej stechiometrii w podsieciach A i B o rozmiarach nanometrycznych,
- optymalizację procedury wytwarzania niskotemperaturowych spiekanych ($800^{\circ}\text{C} \div 1000^{\circ}\text{C}$) wydajnych porowatych elektrod STFx i STF-x,
- wskazanie szeregu materiałów z grupy tytanianów strontu domieszkowanych żelazem, które w postaci porowatych elektrod cechują się wartością rezystancji polaryzacyjnej ASR_{pol} poniżej $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ w temperaturze 800°C ,
- opracowanie procedury precyzyjnej analizy widm EIS z wykorzystaniem techniki DRT, dzięki której możliwe jest ilościowe i jakościowe określenie procesów elektrochemicznych zachodzących w katodach,
- wskazanie najkorzystniejszej stechiometrii materiałów z tytanianami strontu domieszkowanego żelazem w oparciu o wymagania fizykochemiczne,
- zbadanie i wykazanie wpływu zmian stechiometrii w podsieci A dla $\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{3-\delta}$ na stałe materiałowe k^* i D^* , istotne z punktu widzenia katody SOFC,
- uzyskanie dużej gęstości mocy (809 mW/cm^2) w temperaturze 700°C dla materiału $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{3-\delta}$ w pracującym ogniwie paliwowym.

5. Czy Autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Układ treści pracy jest prawidłowy, rozdziały zostały ułożone logicznie, forma graficzna jest staranna. W pracy brak poważniejszych uchybień językowych.

Poprawna i estetyczna redakcja rozprawy ułatwia poruszanie się po prezentowanej treści. Zauważalne są jedynie pewne braki interpunkcyjne i parę literówek, a część wykresów mogłaby być większa w celu poprawienia czytelności – np. Fig. 7, 13 czy 22. Problemem jest także czytelność oznaczeń na rysunkach ze zbyt ciemnym tłem – np. Fig. 2, 5b) czy 14B). Ponadto w niektórych miejscach wyjaśnienia nowo wprowadzanych terminów są trochę ogólnikowe. Autor trochę niekonsekwentnie oznacza stopnie utlenienia, np. Fe^{+3} , Fe^{4+} . Obecne w pracy niedociągnięcia nie wpływają na wysoką całościową ocenę rozprawy.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Całościowo rozprawa stanowi zwarte i przekonujące opracowanie naukowe. Nie zauważono istotnych błędów rzeczowych, jednakże Autor nie ustrzegł się pewnych niedomówień. Oto ich wykaz:

- 1) We wprowadzeniu do pracy (rozdział 1.3) Autor nawiązuje do popularnych materiałów stosowanych w ogniwach SOFC, jak np. LSCF czy LSC. Korzystnym byłoby umieścić w dalszej

części pracy jakieś tabelaryczne zestawienie porównawcze głównych parametrów, odnoszących się do tych materiałów oraz STFx, badanych przez Doktoranta.

- 2) Czy dobrane do badań zawartości żelaza $x = 0.35; 0.50; 0.70$ w związkach $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-6}$ (STFx) wynikają z przeglądu literatury czy może z jakichś testów symulacyjnych?
- 3) Czy zrealizowane pomiary metodą Van der Pauwa wykonano na komercyjnym stanowisku czy może Autorskim? Jedno z założeń metody Van der Pauwa mówi, że do pomiaru elektrody o nieskończenie małych powierzchniach kontaktu powinny być umieszczone na brzegu próbki. Stosowanie niepunktowych kontaktów oraz sposób ich rozmieszczenia na próbce może istotnie wpływać na dokładność pomiarów. Czy Doktorant uwzględnił ten fakt w swoich pomiarach?
- 4) W publikacjach Autora pracy zaprezentowane są wyniki pomiarów XRD, jednakże w rozdziałach 1-4 rozprawy prawie nie ma do nich odniesienia. Z czego to wynika?
- 5) Czy przeprowadzono jedynie testy dla ogniwa paliwowego z materiałem $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{3-6}$ czy także dla innych stechiometrii? Jeśli tak, to o ile różniły się wartości gęstości mocy?
- 6) Czy z punktu widzenia konieczności stworzenia konkretnego fizycznego modelu o charakterze aplikacyjnym Doktorant może zaproponować badania uzupełniające, rozszerzające charakteryzację tytanianu strontu domieszkowanego żelazem?

7. Ocena końcowa

Recenzent bardzo wysoko ocenia rozprawę doktorską Pana magistra inżyniera Aleksandra Mrozińskiego. Autor w czasie realizacji doktoratu wykazał się zarówno właściwym podejściem eksperymentatora, jak i naukowca. Na podkreślenie szczególnie zasługuje aplikacyjny charakter pracy, a także możliwość wykorzystania rezultatów badań w pracach projektowych i technologicznych nowych struktur SOFC. Cel pracy został osiągnięty a recenzowana rozprawa doktorska posiada wysoki poziom naukowy i stanowi znaczący wkład w dziedzinę nauk technicznych. Wyniki prac opublikowano w uznanych czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu i wysokim współczynniku „IF” (od 2.642 do 7.2), co wskazuje na dojrzałość naukową Autora.

Podsumowując stwierdzam, że cel pracy został osiągnięty, recenzowana rozprawa doktorska posiada wysoki poziom naukowy i **spełnia z naddatkiem warunki stawiane rozprawom doktorskim**. Na podstawie Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w zakresie Sztuki z 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami) **wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony**.

Dodatkowo, z uwagi na wysoki poziom naukowy rozprawy, znaczenie wyników dla rozwoju dyscypliny naukowej, aspekt aplikacyjny oraz istotny dorobek publikacyjny Pana mgr inż. Aleksandra Mrozińskiego, składam **wniosek o jej wyróżnienie**.



Dr hab. inż. Barbara Swatowska, prof. AGH