

Wrocław, 07.09.2023

prof. dr hab. inż. Jarosław Domaradzki
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Politechnika Wrocławska
50-372 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

Recenzja rozprawy doktorskiej

**pt. "Tytanian strontu podstawiany żelazem jako elektroda tlenowa
w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych" (ang. „Development of iron doped
strontium titanates as oxygen electrode for solid oxide fuel cells")
autorstwa mgr inż. Aleksandra Mrozińskiego**

opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika,
Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Gdańskiej z dnia 18.07.2023 r.

1. Tematyka rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandra Mrozińskiego dotyczy problematyki poprawy wydajności ogniw paliwowych, wytwarzanych w oparciu o alternatywne do obecnie stosowanych materiałów. W szczególności, w ramach rozprawy doktorskiej analizie poddane zostały sposób wytwarzania oraz sposób określania i analizy procesów elektrochemicznych zachodzących z udziałem porowatych elektrod na bazie tytanianu strontu domieszkowanego żelazem, przeznaczonych do ogniw paliwowych.

W świetle najnowszych trendów obserwowanych na świecie, związanych z rozwojem niekonwencjonalnych metod pozyskiwania energii, ogniwa paliwowe stanowią ważną i bardzo obiecującą alternatywę. Do zalet ogniw paliwowych można zaliczyć możliwość uzyskania dużej sprawności konwersji energii elektrochemicznej w energię elektryczną oraz brak jakichkolwiek elementów ruchomych. Jednym z podstawowych powodów ograniczających jeszcze powszechne zastosowanie ogniw paliwowych w praktyce jest wysoka temperatura ich pracy a także fakt wykorzystywania do ich produkcji drogich, rzadkich oraz toksycznych materiałów, jak np. kobalt. Główne elementy ogniwa paliwowego to elektrody, na których zachodzą odpowiednie reakcje chemiczne oraz elektrolit. Sprawność zachodzących w ogniwie



reakcji chemicznych, a zatem również sprawność całego ogniwa, zależy między innymi od procesów elektrochemicznych zachodzących przy użyciu zastosowanych elektrod i właśnie temu zagadnieniu poświęcona jest recenzowana rozprawa doktorska.

Celem rozprawy, jak podaje Autor, jest lepsze zrozumienie procesów, które zachodzą w wybranej grupie materiałów elektrodowych wytwarzanych na bazie tytanianu strontu domieszkowanego żelazem (STFx) oraz określenie ich ograniczeń, które mogłyby być w dalszej kolejności pokonane w celu opracowania alternatywnego i wydajnego materiału na elektrody do ogniw paliwowych, do zastosowania w temperaturze obniżonej nawet do 700 °C.

Aby osiągnąć postawiony cel, Autor w pracy stawia pytania, które jednocześnie stanowią w rozprawie szczegółowe problemy naukowe:

- Czy jest możliwe otrzymanie takich parametrów elektrod, jak możliwe mała wartość rezystancji polaryzacyjnej (ASR) oraz duża gęstość mocy, które byłyby porównywalne z aktualnymi osiągnięciami, jakie oferują materiały elektrodowe o małej przewodności elektrycznej?
- Jakie procesy elektrochemiczne dominują podczas reakcji redukcji tlenu w porowatych elektrodach na bazie tytanianu strontu domieszkowanego żelazem?
- Jaki jest wpływ niestechiometrii na mikrostrukturalne oraz elektrochemiczne właściwości elektrod na bazie STFx?
- Czy jest możliwe zastosowanie zoptymalizowanych elektrod STFx w konstrukcji ogniw paliwowych o wydajności porównywalnej do elektrod na bazie innych, stosowanych obecnie materiałów przeznaczonych do pracy w zakresie średnich temperatur (700 °C)?

Konsekwencją zadanych pytań są sformułowane przez Autora dwie hipotezy badawcze:

1. Dla materiałów na bazie niestechiometrycznego tytanianu strontu domieszkowanego żelazem (STFx) o małej przewodności elektrycznej (poniżej 1 Scm⁻¹), możliwe jest otrzymanie porowatych elektrod o wartości rezystancji polaryzacyjnej poniżej 100 mΩ cm² w zakresie temperatury 700-750 °C.
2. Dzięki zastosowaniu kombinacji metod EIS, DRT, ECM, możliwe jest jakościowe i ilościowe opisanie procesów elektrochemicznych zachodzących w elektrodach porowatych na bazie STFx.

Udowodnienie postawionych hipotez wymagało od Doktoranta wykonania szeregu zadań, w tym:

- dokonania przeglądu aktualnego stanu wiedzy w celu wyselekcjonowania materiałów do badań,
- wytworzenia próbek do badań,

- wykonania badań właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych materiałów,
- wykonania badań i analizy właściwości elektrochemicznych przygotowanych elektrod z wykorzystaniem metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metody analizy rozkładu czasu relaksacji (DRT).

W świetle aktualnego stanu wiedzy należy stwierdzić, że zaproponowana tematyka pracy jest ważna i aktualna oraz, że postawione tezy są trafne a ich udowodnienie w konsekwencji przyniesie wymierne, korzystne efekty na drodze postępu w kierunku rozwoju i poprawy wydajności ogniw paliwowych.

2. Charakterystyka rozprawy

Rozprawa opracowana została w języku angielskim. Formalnie składa się z logicznie powiązanych 5 rozdziałów, w których Autor kolejno przedstawia: aktualny stan wiedzy, cele i tezy pracy, opis stosowanych metod eksperymentalnych i analiz, zbiór 5 publikacji wraz z opisem wkładu własnego oraz podsumowania. Całość dopełniają spis użytej bibliografii oraz informacje o dorobku Doktoranta.

Logicznie praca podzielona jest na dwie części. Pierwsza część (rozdz. 1 i 2), obejmuje przegląd aktualnego stanu wiedzy zaś druga (rozdz. 3 i 4), zawiera opis stosowanych przez Autora metod badawczych oraz oryginalne wyniki badań, które zamieszczone zostały w załączonych do pracy wybranych artykułach.

W dokonanym przeglądzie aktualnego stanu wiedzy Autor skupia się przede wszystkim na konstrukcji oraz działaniu ogniw paliwowych, ze szczególnym uwzględnieniem stanu wiedzy w zakresie procesów (elektro)chemicznych występujących w ogniwach na bazie tytanianu stronu a także wyników ich badania z wykorzystaniem metody spektroskopii impedancyjnej. Przegląd dokonany został na podstawie zacytowanych 79 źródeł literaturowych, z czego 56 datowanych jest w okresie ostatniej dekady. Fakt ten dobitnie pokazuje, że wybrana tematyka recenzowanej rozprawy wpisuje się w aktualny nurt badań naukowych, związanych z rozwojem i dążeniem do poprawy wydajności ogniw paliwowych.

W oparciu o dokonany przegląd stanu wiedzy Autor stwierdza, że wybrany w pracy do analizy tytanian stronu domieszkowany żelazem stanowi interesujący i perspektywiczny materiał do zastosowania na elektrody w konstrukcji ogniw paliwowych, w szczególności jako alternatywa dla materiałów zawierających rzadki, drogi i toksyczny kobalt. Jednocześnie Autor wskazuje na istniejące braki w aktualnym stanie wiedzy, zwłaszcza w odniesieniu do elektrod porowatych, których zastosowanie powinno zwiększyć wydajność takich ogniw. Dokonana



przez Autora krytyczna ocena, pozwoliła mu sformułować podstawowy cel pracy oraz hipotezy badawcze (rozdz. 2).

Rozdział 3 recenzowanej pracy poświęcony został na przedstawienie opisu metody wytwarzania próbek testowych oraz metod pomiarowych stosowanych przez Doktoranta. W szczególności, w rozdziale 3.1 Autor przedstawia proces syntezy proszków (dwutlenku tytanu (TiO_2), węglanu strontu (SrCO_3) oraz trójtlenku żelaza (Fe_2O_3)), sposób przygotowania pasty oraz drukowania elektrod. Rozdziały 3.2+3.5 poświęcone zostały natomiast na opis stosowanych przez Autora metod: wyznaczania rezystancji z wykorzystaniem techniki van der Pauwa, charakteryzacji elektrochemicznej z użyciem spektroskopii impedancyjnej, w tym wyznaczania takich parametrów, jak rezystancja polaryzacyjna, a także opracowaną przez Doktoranta procedurę badania procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodach na podstawie analizy rozkładu czasów relaksacji dielektrycznej. Opisane w tym rozdziale prace, wymagały do Doktoranta opanowania zarówno warsztatu technologicznego, jak i obsługi specjalistycznych urządzeń badawczych i nabycia umiejętności analizy i interpretacji uzyskanych wyników badań.

Wyniki zrealizowanych przez Doktoranta badań opisane zostały w rozdziale 4 w załączonych do pracy pięciu artykułach naukowych, opublikowanych w wiodących w tematyce rozprawy czasopismach z listy JCR: International Journal of Hydrogen Energy – artykuł I i V, (IF(2019) = 4.939, IF(2022) = 7.2), ECS Transactions – artykuł II, Journal of Solid State Electrochemistry (IF=2.647) – artykuł III, Electrochimica Acta (IF=6.901) – artykuł IV. Artykuły te opublikowane zostały w latach 2019-2023 i w każdym z nich Doktorant występuje w roli pierwszego autora. Każdy z zamieszczonych artykułów, opatrzony jest dodatkowo komentarzem, w którym Autor podaje streszczenie najważniejszych osiągniętych wyników, ze wskazaniem na ich oryginalność i na swój indywidualny wkład.

Artykuł I dotyczy wyników badania elektrod na bazie tytanianu stronu domieszkowanego żelazem o zawartości podstawieniowej 0,35 (STF35), w której Autor bada wpływ temperatury (900 °C, 950 °C, 1000 °C i 1050 °C) spiekania proszków użytych do wytworzenia tego materiału na jego właściwości elektrochemiczne. Stwierdza, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania zmniejsza się rezystancja elektrod, co ma pozytywne przełożenie na ich potencjalne zastosowanie w konstrukcji ogniw paliwowych. Szczegółowe badania mechanizmu reakcji redukcji tlenu, Autorzy wykonali dla wybranych próbek wytworzonych przez spiekanie w temperaturze 1000 °C i badanych przy różnej koncentracji tlenu (0,01 %, 0,1 %, 1 %, 5 %, 10 %, 20 %). Na podstawie zrealizowanych badań, we

wnioskach Autorzy stwierdzają, że wydajność badanych elektrod jest ograniczona przez procesy adsorpcji tlenu.

Badania, przedstawione w ramach Artykułu II, dotyczyły wpływu ilości podstawieniowej żelaza (w ilości 0,35, 0,50, 0,70) w wytwarzanym na bazie STF materiale elektrodowym na jego podstawowe właściwości elektryczne i mikrostrukturalne. Wykonane badania pokazały, że wraz ze wzrostem zawartości żelaza, przewodnictwo elektryczne przygotowanego materiału objętościowego zwiększa się. Badania właściwości elektrod w zależności od ich grubości, wytworzonych przez nadrukowanie od jednej do czterech warstw, pokazały z kolei, że ich przewodnictwo elektryczne jako materiałów o pewnym stopniu porowatości jest mniejsze od litego materiału objętościowego.

Kolejne badania zawarte w Artykule III dotyczyły pogłębionej analizy próbek o różnej zawartości żelaza z wykorzystaniem szczegółowych badań elektrochemicznych i mikrostrukturalnych. W szczególności Autorzy przedstawili wpływ temperatury spiekania (800 °C, 900°, 1000 °C) na wydajność przygotowanych elektrod. Na podstawie wykonanych analiz, Autorzy stwierdzają, że otrzymane przez nich wartości rezystancji polaryzacyjnej dla elektrody, w której ilość podstawieniowa żelaza wynosiła 0,70 i przygotowanej przez spiekanie w temperaturze 800 °C, była porównywalna z najlepszymi osiągnięciami opisywanymi w literaturze przedmiotu dla elektrod wykonanych z innych typów materiałów.

Dalsze badania, których wyniki zamieszczone zostały w Artykułach IV i V dotyczyły już wybranego materiału elektrodowego STF70. W Artykule IV przedstawiona została pogłębiona analiza procesów elektrochemicznych i mechanizmów procesów redukcji tlenu w wytworzonych elektrodach STF70, zaś w Artykule V zamieszczono kolejne analizy badania wpływu niestechiometrii strontu na wybrane właściwości tych elektrod oraz zaproponowanie modelu prezentującego badane przez Autorów procesy adsorpcji i dyfuzji tlenu. W szczególności badania wykonane dla próbek o udziale podstawieniowym strontu w ilości 0,95 pokazały możliwość uzyskania jeszcze lepszych rezultatów a zatem również celowość podejmowanych w tym kierunku badań.

3.Osiągnięcia zawarte w rozprawie

Zgodnie z informacją podaną przez Doktoranta, potwierdzoną stosownymi oświadczeniami współautorów, jego wkład w opracowanie przedstawionego w artykułach materiału badawczego w całości polegał na:

- przygotowaniu próbek testowych do badań,



- szczegółowych badaniach i analizie podstawowych parametrów elektrycznych (rezystancji) wytworzonych elektrod,
- szczegółowych badaniach właściwości elektrochemicznych wytworzonych elektrod,
- badaniach i analizie procesów elektrochemicznych zachodzących w wytworzonych elektrodach z wykorzystaniem techniki DRT,
- określeniu składu chemicznego przygotowanych próbek.

Ponadto znaczny wkład Autora polegał na analizie stanu wiedzy oraz na przygotowaniu publikacji do druku.

Można zatem stwierdzić, że Doktorant opanował warsztat doświadczalny i naukowy związany z technologią i badaniem właściwości materiałów przeznaczonych do wytwarzania elektrod do ogniw paliwowych na bazie tytanianu strontu domieszkowanego żelazem, istotnych ze względu na postawione w rozprawie hipotezy. Zamieszczony w rozprawie zbiór prac zawiera oryginalne wyniki badań, opublikowane w literaturze o zasięgu międzynarodowym, stanowiące istotny wkład w tę dziedzinę. Są to w szczególności:

- optymalizacja parametrów procesu przygotowania materiału elektrodowego na bazie tytanianu strontu domieszkowanego żelazem o różnej stechiometrii,
- optymalizacja procedury spiekania proszków w obniżonej temperaturze (800 °C – 1000 °C) w celu wytwarzania zarówno stechiometrycznego, jak i niestechiometrycznego materiału elektrodowego na bazie STF o pożądanych parametrach,
- zademonstrowanie serii próbek wytworzonych na bazie STF, których rezystancja polaryzacyjna była poniżej 100 mΩ cm² w temperaturze pracy 800 °C,
- rozwinięcie procedury analizy widm impedancyjnych przez zastosowanie metody badania rozkładu czasu relaksacji, dzięki czemu możliwa była jakościowa i ilościowa analiza procesów elektrochemicznych, zachodzących w wytworzonych elektrodach,
- analiza i powiązanie obserwowanych procesów elektrochemicznych ze stechiometrią i mikrostrukturą wytworzonych próbek,
- wskazanie ilości żelaza jako domieszki do tytanianu strontu, która umożliwiała otrzymanie najbardziej pożądanych właściwości,
- analiza i wykazanie, że próbki o niestechiometrycznej zawartości strontu (<1) charakteryzowały nawet lepszymi parametrami od próbek stechiometrycznych,
- zademonstrowanie możliwości otrzymania wysokiej gęstości mocy wynoszącej 809 mWcm⁻², dla próbek niestechiometrycznych o zawartości strontu 0,95 oraz żelaza 0,70.

W końcowej części pracy (rozdział 5.3) Doktorant wskazuje także kierunki dalszych prac w celu rozwinięcia podjętych przez Niego badań oraz podniesienia wydajności opracowanych elektrod.

4. Wniosek końcowy

Podsumowując, w świetle przedstawionych wyników badań i analiz wykonanych przez Doktoranta należy uznać, że założone w pracy cele zostały zrealizowane oraz, że postawione hipotezy zostały udowodnione. W kontekście zapisów Ustawy stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje na wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydata w zakresie dyscypliny, w której ubiega się On o nadanie stopnia doktora. Zrealizowana praca pokazuje, że Doktorant opanował umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych zarówno w zakresie krytycznej analizy stanu wiedzy, jak i w odniesieniu do twórczego, indywidualnego wkładu do dysertacji naukowej otrzymanych wyników.

W oparciu o art. 179. ust. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz na podstawie Ustawy z dnia 20 lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022r. poz. 574 z późn. zm.) stwierdzam, że opiniowana praca z nadmiarem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny prezentowanych wyników, a także fakt ich opublikowania w prestiżowych czasopismach z listy filadelfijskiej wnioskuję także o wyróżnienie rozprawy.

Janina Dowrodek.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy

W odniesieniu do „Zasad wyróżniania rozpraw doktorskich w dyscyplinie AEiE” dostarczonymi mi wraz z pismem przewodnim Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej AEEiTK stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska oraz dorobek publikacyjny Kandydata z wyraźnym nadmiarem spełniają wytyczne zamieszczone w przywołanym piśmie. Poza ujętymi w rozprawie czterema artykułami opublikowanymi w czasopismach ze współczynnikiem oddziaływania IF, w dorobku Autora rozprawy znajdują się jeszcze dwie inne prace ujęte w czasopismach ze współczynnikiem IF, których tematyka związana jest badaniami przedstawionymi w rozprawie. Potwierdzeniem oryginalności i wysokiej jakości wyników otrzymanych z udziałem Kandydata, jest także fakt, że prace ujęte w cyklu publikacji włączonych do rozprawy były już kilkunastokrotnie cytowane przez innych autorów. Mając na uwadze wysoką jakość merytoryczną badań zamieszczonych w rozprawie jak również ponadprzeciętny poziom naukowy reprezentowany przez Kandydata z pełnym przekonaniem rekomenduję Radzie Dyscypliny AEEiTK Politechniki Gdańskiej wyróżnienie rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Aleksandra Mrozińskiego.

Janina Dawydzińska