

**Wydział Energetyki i Paliw
Katedra Podstawowych Problemów Energetyki**

**KATEDRA PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW ENERGETYKI
dr hab. inż. Grzegorz Brus, prof. AGH**

Kraków dn. 20.07.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Michała Wierzbickiego pt.

„Investigation of the Stability of Oxygen Electrode of Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) Operated with Steam as a Sweep Gas for Simultaneous Production of High Purity Oxygen and Hydrogen ”

Napisanej pod kierunkiem

prof. dr. hab. inż. Jarosława Milewskiego

Zakres i znaczenie podjętej tematyki

Praca doktorska Michała Wierzbickiego pt. *„Investigation of the Stability of Oxygen Electrode of Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) Operated with Steam as a Sweep Gas for Simultaneous Production of High Purity Oxygen and Hydrogen”* podejmuje zagadnienie stabilności pracy elektrody tlenowej stałotlenkowego ogniwa elektrolizatorowego, szczególnie w nietypowych warunkach eksploatacyjnych, jakimi są zastosowanie czystej pary wodnej i tlenu jako gazu omywającego. Poruszona problematyka badawcza jest niezwykle interesująca i nowatorska. Stałotlenkowe elektrolizery to technologia znajdująca się w fazie intensywnego rozwoju, stanowiąca ważny i aktualny temat badań naukowych. Od lat technologia ta przyciąga uwagę środowiska akademickiego i przemysłu ze względu na wysoką sprawność konwersji energii oraz dużą elastyczność w zakresie wykorzystywanego paliwa. W sytuacji, gdy elektrolizery SOEC wchodzić w fazę pilotażowych wdrożeń, szczególnego znaczenia

**Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw | Katedra Podstawowych Problemów Energetyki**

nabierają badania nad mechanizmami degradacji ich komponentów. W tym kontekście nieocenioną rolę odgrywają badania eksperymentalne i to właśnie tej, dotąd słabo rozpoznanej tematyce, poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska.

Główne cele pracy

Głównym celem badawczym pracy było:

- Eksperymentalne zweryfikowanie możliwości użycia pary wodnej jako gazu omywającego elektrodę tlenową w stałotlenkowym ogniwie elektrolizerowym, umożliwiając jednocześnie wytwarzanie czystego tlenu i wodoru.
- Ocena stabilności elektrody tlenowej na bazie materiału LSCF podczas pracy w warunkach wysokiej wilgotności oraz polaryzacji anodowej.

Dodatkowo jako drugi cel, postawiono zbadanie możliwości stosowania czystego tlenu jako alternatywnego gazu omywającego.

Struktura pracy

Rozprawa doktorska rozpoczyna się od wprowadzenia, w którym Autor przedstawia kontekst rosnącej roli wodoru w światowej gospodarce, opisuje jego znaczenie dla dekarbonizacji różnych sektorów oraz strategię rozwoju gospodarki wodorowej w poszczególnych krajach. Następnie dokonuje przeglądu różnych metod produkcji wodoru, podkreślając znaczenie elektrolizy jako technologii niskoemisyjnej. Wyjaśnia także motywację podjęcia pracy oraz określa cele naukowe swojej rozprawy, koncentrując się na badaniu stabilności elektrody tlenowej elektrolizerowych ogniw stałotlenkowych z zastosowaniem pary wodnej jako gazu omywającego.

W kolejnym rozdziale autor dokonuje przeglądu literatury, prezentując historię i ewolucję technologii elektrolizerów stałotlenkowych oraz zasady działania ogniw SOC. Opisuje termodynamikę procesów elektrochemicznych, omawia właściwości i zastosowanie różnych materiałów elektrolitowych i elektrodowych, a także przedstawia metody analizy eksperymentalnej ogniw. Szczególny nacisk kładzie na problem degradacji ogniw, przedstawiając odrębnie mechanizmy degradacji elektrody paliwowej, elektrolitu oraz elektrody tlenowej, ze szczególnym uwzględnieniem materiału LSCF.

Trzeci rozdział dotyczy części eksperymentalnej i przedstawia szczegółowy opis stanowiska badawczego oraz charakterystyki zastosowanych ogniw. Opisane zostały procedury testowania ogniw oraz zastosowane metody badawcze, obejmujące pomiary elektrochemiczne (charakterystyki prądowo-napięciowe, spektroskopia impedancyjna, długotrwały monitoring pracy ogniw), a także metody analizy mikrostrukturalnej i materiałowej (skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, spektroskopia rentgenowska EDS oraz rentgenowska dyfraktometria XRD), które wykorzystano do oceny mechanizmów degradacji materiałów.

W czwartym rozdziale Autor prezentuje wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych, które podzielono na trzy główne obszary, odpowiadające rodzajowi zastosowanego gazu omywającego elektrodę tlenową – parę wodną, azot oraz czysty tlen. W każdym z tych przypadków przedstawiono wyniki długoterminowych badań elektrochemicznych oraz analizy *post mortem* mikrostruktury elektrod, umożliwiające określenie mechanizmów degradacji i wpływu warunków eksploatacyjnych na stabilność pracy ogniw.

W rozdziale piątym dokonano ogólnej dyskusji wyników, zestawiając je i porównując między sobą. Podjęto również próbę interpretacji otrzymanych wyników badań, uwzględniając aktualny stan wiedzy przedstawiony w literaturze przedmiotu. Ostatni rozdział zawiera podsumowanie pracy w formie wniosków końcowych. Autor weryfikuje założone hipotezy badawczej oraz wskazuje możliwości dalszych badań, które mogą znacząco wpłynąć na rozwój technologii wysokotemperaturowych elektrolizerów SOEC, zwłaszcza w kontekście jednoczesnej produkcji wodoru i tlenu przy zastosowaniu pary wodnej jako gazu omywającego.

Najważniejsze osiągnięcia pracy

- Eksperymentalne zbadanie możliwości jednoczesnego wytwarzania czystego tlenu i wodoru w ogniach typu SOEC, stosując parę wodną i tlen jako gazy omywające. Przedstawiając zarówno potencjał jak i, co bardzo istotne, krytyczną analizę oraz ograniczenia takiego rozwiązania wynikię w trakcie realizacji pracy.
- Określenie wpływu niestandardowych warunków pracy elektrolizera (wilgotność, warunki utleniające, polaryzacja) na stabilność elektrody tlenowej LSCF, w tym opis mechanizmów degradacji struktury tego materiału.
- Przeprowadzenie analizy elektrochemicznej ogni, w tym:
 - Charakterystyk prądowo-napięciowych (IV),
 - Widm spektroskopii impedancyjnej (EIS),
 - Długoterminowe monitorowanie napięcia ogni.Analizy przeprowadzono dla różnych warunków pracy uwzględniając wpływ gazu omywającego.
- Przeprowadzenie analiz materiałowych analizujących wpływ gazu omywającego na mikrostrukturę materiału elektrody tlenowej LSCF (skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia rentgenowska EDS oraz rentgenowska dyfraktometria XRD).
- Wykazanie wpływu rodzaju gazu omywającego (para wodna, azot, tlen) na szybkość degradacji ogniwa oraz stabilność jego działania.
- Analiza przyczyn zaobserwowanych zmian strukturalnych w elektrodzie w zależności od zastosowanego gazu omywającego.
- Wskazanie nowych perspektyw rozwoju technologii SOEC, szczególnie dotyczących jednoczesnej produkcji wodoru i czystego tlenu, które mimo odrzucenia głównej hipotezy badawczej pozostają istotne dla dalszych prac nad poprawą opłacalności procesu elektrolizy.

Podsumowując, praca doktorska Michała Wierzbickiego w znaczący sposób uzupełnia wiedzę dotyczącą stabilności materiałów elektrodowych w ogniach SOEC, zwłaszcza w niestandardowych warunkach eksploatacyjnych, a pomimo odrzucenia hipotezy badawczej wskazuje kluczowe wyzwania oraz kierunki dalszych badań niezbędnych dla przyszłego rozwoju technologii elektrolizy wysokotemperaturowej.

Uwagi krytyczne i dyskusja

Struktura pracy jest mało przejrzysta. Po krótkim wstępie Autor formułuje ogólne cele pracy oraz główną i pomocniczą hipotezę badawczą. W ogólnie przyjętym standardzie, formułowanie hipotez czy celów badawczych powinno nastąpić po przeglądzie literatury, gdyż cel pracy powinien bezpośrednio wynikać z przeglądu literatury i braków wiedzy określonych na jego podstawie. Dodatkowo przegląd literatury zawiera elementy zarówno typowe dla wstępu np. zasady działania elektrolizera, opis reakcji elektrodowych czy termodynamiki ogni elektrochemicznych, jak i elementy typowe dla metodologii np. opis prowadzenia pomiarów elektrochemicznych czy też metody badania mikrostruktury *post-mortem*. Byłoby zdecydowanie przejrzysiej, jeżeli typowy przegląd literatury zawierający opis dokonań innych grup badawczy z wyraźnym określeniem braków w istniejącej wiedzy został umieszczony jako element wstępu przed sformułowaniem celów rozprawy a dodatkowy rozdział dotyczący metody badawczej po sformułowaniu hipotezy badawczej. Ciężko określić też jaką funkcję pełnią przedstawione w części „przegląd literatury” wyniki badań innych autorów. W przypadku każdej metody badawczej przedstawione są wyniki jednej wybranej publikacji. Nie przedstawiono jednak szczegółów badań i krytycznej analizy, co byłoby typowe dla wstępu ani nie wyjaśniono w szczegółach jak interpretować wyniki co byłoby charakterystyczne dla metodologii.

Każda hipoteza badawcza powinna być falsyfikowalna to znaczy przynajmniej teoretycznie powinna być możliwa do obalenia. Niestety ujęcie hipotezy badawczej na dużym stopniu ogólności, jak to ma miejsce w recenzowanej pracy, przysparza trudności w tej kwestii. Choć dwie główne hipotezy badawcze zostały odrzucone, doprecyzowania wymaga co Autor rozumie przez wysokiej czystości tlen czy jego łatwe i efektywne wyprowadzenie? Jak ilościowo określić łatwość wyprowadzania, aby można było przetestować hipotezę? Co jest punktem odniesienia? O jakim poziomie sprawności mowa? Jakie poziomy i wartości przyjęto, aby przetestować hipotezę badawczą?

W części pracy poświęconej analizie mikrostruktury elektrod przedstawiono wartościowe obserwacje jakościowe, jednak warto byłoby rozważyć również analizę ilościową — np. poprzez wyznaczenie porowatości, rozkładu wielkości ziaren lub długości granic międzyfazowych. Tego typu dane mogłyby dostarczyć bardziej obiektywnych podstaw do porównania badanych elektrod. W szczególności zasadne byłoby postawienie pytania, czy mikrostruktura elektrody typu A różniła się istotnie od mikrostruktury elektrody typu B. Jeśli tak, to w jakim zakresie? Czy różnice te wynikały z intencjonalnego projektowania (np. doboru składu, techniki nanoszenia, warunków spiekania), czy też miały charakter przypadkowy lub technologicznie narzucony? Uwzględnienie tego rodzaju analizy mogłoby nie tylko pogłębić wnioski dotyczące stabilności materiałowej, ale również stanowić podstawę do dalszej optymalizacji struktury elektrod pod kątem ich trwałości w warunkach wysokiej wilgotności i obciążenia anodowego.

W części przeglądu literatury Autor omawia polaryzację aktywacyjną, nie przedstawiając przy tym odpowiednich równań matematycznych. Następnie opisuje straty ohmowe, tym razem uzupełniając wywód o konkretne zależności matematyczne, by przy omówieniu polaryzacji stężeniowej ponownie zrezygnować z równań. W dalszej części pracy Autor posługuje się pojęciami strat ohmowych i polaryzacyjnych, lecz sposób ich wcześniejszego wprowadzenia pozostaje niespójny. Wydaje się, że dla zachowania spójności i klarowności wywodu warto byłoby ujednolicić sposób prezentacji wszystkich typów strat — najlepiej uzupełniając każdy opis o odpowiednie równania.

Doprecyzowania wymaga sposób doboru warunków eksperymentów starzeniowych przedstawionych w Tabeli 4. W szczególności warto wyjaśnić, dlaczego testy długoterminowe przeprowadzono dla trzech ogniów typu B, natomiast tylko dla dwóch ogniów typu A. Czy wybór ten wynikał z ograniczeń technicznych, różnic w dostępności materiałów, czy może z założenia o większej istotności wariantu B? Zasadne jest także pytanie, czy różnice w geometrii ogniów typu A i B mają funkcjonalne znaczenie, które mogłoby wpływać na interpretację wyników? Dodatkowo nie do końca jasny pozostaje wybór wartości prądu obciążenia: dlaczego w jednym z eksperymentów zastosowano wartość -2 A, podczas gdy w pozostałych -4 A? Czy miało to na celu ochronę konkretnego ogniwa, czy też wynikało z innego założenia badawczego? Warto również uzupełnić uzasadnienie doboru 30% udziału wodoru w mieszaninie gazowej po stronie elektrody paliwowej: czy wartość ta była wynikiem wcześniejszych badań, danych literaturowych, czy może była arbitralna? Tego typu uzupełnienia pomogłyby lepiej zrozumieć przyjętą strategię eksperymentalną.

Dodatkowego wyjaśnienia wymaga kwestia powtarzalności wyników pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (IV) oraz spektroskopii impedancyjnej (EIS). Czy przeprowadzono pomiary w kilku próbkach w identycznych warunkach w celu potwierdzenia powtarzalności? Jeśli tak to proszę o krótkie podsumowanie stopnia zgodności uzyskanych danych. Jeśli nie to czy istnieją przesłanki (np. wcześniejsze badania, testy kwalifikacyjne, stabilność układu pomiarowego), które pozwalają uznać przedstawione wyniki za reprezentatywne?

Powyższe uwagi krytyczne sformułowane zostały w przeświadczeniu, że jest rzeczą pożyteczną propagować najwyższe standardy akademickie — nie powinny one przestonąć faktu, iż recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i z naddatkiem spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane pracom doktorskim. Zastosowanie szerokiego wachlarza metod badawczych, analiza wyników oraz formułowanie wniosków na podstawie zarówno uzyskanych danych, jak i informacji z literatury, a także sposób prowadzenia dyskusji świadczą o szerokiej, ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydata w dyscyplinie inżynierii środowiska, górnictwa i energetyki oraz wskazują na jego samodzielność naukową. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych części postępowania o nadanie stopnia doktora nauk technicznych.

Jürgen Buss