



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



dr hab. inż. Beata Bochentyn, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 21.08.2025 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”.

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie Uchwały nr 124/III/2025 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej z dnia 13 maja 2025 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Panu mgr. inż. Michałowi Wierzbickiemu.

Podstawia prawna: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U.2024.0.1571)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria środowiska górnictwo i energetyka;*
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;*
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.*

1. Informacje ogólne

Recenzowana rozprawa doktorska pana 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”, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Jarosław Milewski, została opracowana w Politechnice Warszawskiej w ramach programu Doktoratów Wdrożeniowych we współpracy z MNiSW. Do realizacji zadań naukowych została wykorzystana infrastruktura badawcza Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego, a opiekunem z ramienia IEN był prof. dr hab. inż. Jakub Kupecki. Badania były sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu kierowanego przez Doktoranta pt. „Badania stabilności materiałów elektrod powietrznych w ogniach SOE w warunkach wysokiego stężenia pary wodnej w szerokim zakresie gęstości prądu” (UMO-2018/31/N/ST8/02491) realizowanego w programie PRELUDIUM.

Praca ma charakter eksperymentalny i dotyczy badania możliwości zastosowania pary wodnej jako gazu omywającego elektrodę tlenową w tlenowym ogniwie elektrochemicznym pracującym w trybie elektrolizy (SOEC). Założono, że stabilna i wydajna praca ogniwa w tych warunkach pozwoli na odzysk wodoru i tlenu o wysokiej czystości w procesie opartym na kondensacji pary wodnej. Podejście takie jest godne uwagi nie tylko ze względu na korzyści ekonomiczne (wykorzystanie produktu ubocznego w postaci tlenu), jak również z powodu możliwości integracji elektrolizerów wysokotemperaturowych z konwencjonalnymi systemami energetycznymi, w których prowadzone jest tlenowe paliwo kopalnych.

Jako materiał na elektrodę tlenową wykorzystano ferryt lantano-strontowo-kobaltowy (LSCF) – materiał powszechnie stosowany w tlenkowych ogniwach elektrochemicznych do pracy w powietrzu lub tlenie. W niniejszej pracy testowano go w atmosferze czystej pary wodnej, czyli warunkach dużo bardziej wymagających. Na podstawie długoterminowych pomiarów elektrochemicznych opisano proces degradacji elektrolizera oraz opisano wpływ polaryzacji anodowej w połączeniu z ekstremalną wilgotnością na mikrostrukturę i stabilność materiału elektrodowego LSCF.

Podjęta tematyka badawcza jest aktualna i bardzo ważna, ponieważ odnosi się do nieustannie wzrastającego w skali globalnej zapotrzebowania zarówno na energię (wykorzystanie urządzeń elektrochemicznych w trybie ogniw paliwowych), jak i konieczności magazynowania nadmiarowej energii np. w wodorze, który jest jednym z produktów procesu elektrolizy. Z kolei wytwarzany dodatkowo czysty tlen może być wykorzystywany zarówno do procesów technologicznych, jak i zastosowań medycznych.

Przedłożona do recenzji dysertacja stanowi istotny wkład do istniejącego stanu wiedzy z zakresu energetyki, inżynierii materiałowej i inżynierii środowiska. Wskazuje ona metody i materiały wpływające na bilans energetyczny, stabilność oraz ilość i jakość produktów powstających w czasie pracy wysokotemperaturowego elektrolizera tlenkowego zasilanego parą wodną na obu elektrodach.

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim, liczy 170 stron i składa się z 7 rozdziałów, z czego jeden stanowi wykaz literatury. Napisana jest ona bardzo starannie, z dbałością o aspekty edytorskie i redakcyjne. W dysertacji umieszczono 20 tabel, 98 rysunków, z czego 43 znajduje się w części wprowadzającej oraz 162 odnośniki literaturowe.

Układ pracy jest typowy – pierwsze dwa rozdziały stanowią wprowadzenie teoretyczne i wskazują motywację oraz cel pracy, kolejne dwa prezentują wykorzystane techniki badawcze, zaś w czwartym i piątym rozdziale przedstawiono i przedyskutowano uzyskane wyniki badań. Na końcu znaleźć można podsumowanie i wnioski oraz bibliografię. Zastosowany podział rozprawy na poszczególne części dobrze odzwierciedla zawartość treściową, systematycznie wprowadzającą do kolejnych zagadnień dyskutowanych w pracy. Co jednak zaskakuje, to pominięcie wykazu skrótów i oznaczeń – znacznie ułatwiłby czytanie dysertacji, zwłaszcza osobom spoza dziedziny nauk ścisłych. Docenić natomiast należy walor dydaktyczny wprowadzenia teoretycznego do zagadnień związanych z pracą tlenkowych ogniw elektrochemicznych, jak również opis podstaw fizycznych stosowanych metod badawczych. Bez wątpienia praca ta może stanowić wartościowe wsparcie dla osób dopiero zaznajamiających się z tematyką ogniw paliwowych i elektrolizerów wysokotemperaturowych. Niestety Autor nie ustrzegł się drobnych błędów (np. równanie 3 na stronie 32), jednak są one nieliczne. Niedosyt natomiast pozostawia dość uboga prezentacja istniejącego stanu wiedzy na temat materiału LSCF powszechnie używanego na elektrodę tlenową w dyskutowanych ogniwach. Skoro autor później zajmuje się badaniem degradacji tej elektrody w różnych warunkach pracy, warto byłoby przedstawić obecny stan wiedzy na temat tego materiału, zwłaszcza, że ilość publikacji na ten temat jest ogromna.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

W recenzowanej rozprawie doktorskiej zawarto 162 odnośniki bibliograficzne, z czego 132 cytowane są w części wprowadzającej („Introduction”, „Literature overview” i „Experimental methods for analysis of solid oxide cells”). W podrozdziałach 1.1 i 1.2 Autor nakreślił stan aktualny oraz kierunki rozwoju energetyki wodorowej w Europie i na świecie, powołując się na aktualne raporty, strategie i oficjalne

dokumenty rządowe. Z kolei w rozdziale 2. „Literature overview” Doktorant odnosi się przede wszystkim do publikacji naukowych w czasopismach z listy JCR. Pojawiają się też odniesienia do innych rozpraw doktorskich, tematycznych książek naukowych i nielicznych stron internetowych. Wykorzystane źródła są aktualne i w pełni adekwatne do prezentowanej treści. Zdecydowana większość cytowanych pozycji bibliograficznych (zwłaszcza artykułów naukowych) pochodzi z ostatnich dziesięciu lat. Prezentowany przegląd literaturowy świadczy o bardzo dobrym zaznajomieniu się Autora z podjętym tematem.

3.2 Cel pracy

Mgr inż. Michał Wierzbicki za główny cel recenzowanej rozprawy doktorskiej przyjął rozwiązanie następujących problemów o istotnym znaczeniu naukowym i wdrożeniowym:

- 1) zastosowanie pary wodnej jako gazu omywającego anodę w SOEC (elektrodę tlenową) powinno umożliwić łatwe i wydajne oddzielenie powstającego tlenu o wysokiej czystości dzięki zastosowaniu procesu opartego na kondensacji pary wodnej. Tym samym Autor zakłada, że proces elektrolizy wysokotemperaturowej może być wydajny i ekonomicznie opłacalny ze względu na wykorzystanie tlenu jako produktu ubocznego.
- 2) weryfikacja stabilności elektrody tlenowej w warunkach pracy elektrolizera wysokotemperaturowego może być przeprowadzona na podstawie następujących podzadań:
 - badanie wpływu atmosfery gazowej po stronie elektrody tlenowej na wydajność i stabilność tlenkowego elektrolizera wysokotemperaturowego;
 - badanie skutków degradacji w elektrolizerze związanych z wykorzystaniem pary wodnej jako gazu omywającego elektrodę tlenową na podstawie długoterminowych pomiarów elektrochemicznych oraz analizy struktury;
 - badanie wpływu polaryzacji anodowej w połączeniu z ekstremalną wilgotnością na mikrostrukturę i stabilność materiału elektrodowego LSCF.

Tak sformułowane cele wyznaczyły kolejne etapy zaplanowanego w pracy eksperymentu. Autor wykonał porównawczo długoterminowe (trwające do 1000 h) pomiary parametrów napięciowych elektrolizerów w funkcji zmiennych warunków pracy (gaz, stopień nawilżenia gazu, polaryzacja). Wybrane ogniwa zostały następnie poddane analizie mikrostrukturalnej post-mortem, co pozwoliło Doktorantowi przedyskutować możliwe przyczyny obserwowanej degradacji. Przeprowadzone systematyczne badania dały wiedzę niezbędną do ustalenia optymalnych warunków pracy elektrolizerów wysokotemperaturowych z anodą LSCF, które mogą być dalej wykorzystywane i rozwijane. Cele pracy doktorskiej należy zatem uznać za zrealizowane z sukcesem.

3.3 Zastosowane metody badawcze

Mgr inż. Michał Wierzbicki badał planarne ogniwa paliwowe o powierzchni 5 cm x 5 cm z elementem nośnym w postaci elektrody paliwowej Ni-YSZ, elektrolitem 8YSZ, warstwą barierową CGO oraz elektrodą tlenową LSCF. Proces degradacji analizował rejestrując wartości napięcia na elektrolizerze przy zadanej polaryzacji w funkcji czasu pomiaru trwającego do 1000 h. Jako gaz omywający elektrodę tlenową Doktorant testował: powietrze, azot, tlen, parę wodną i mieszanki tych gazów. W trakcie badania procesu degradacji Autor przeprowadzał również pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej, a otrzymane wyniki prezentował w postaci wykresów Nyquista oraz analizował je metodą dystrybucji czasów relaksacji (DRT). Na tej podstawie był w stanie rozdzielić zachodzące procesy elektrochemiczne

oraz wyznaczyć składowe oporów: omowy i polaryzacyjny. Po pracy przeprowadził analizę post-mortem struktury elektrody tlenowej za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz obrazował mikrostrukturę ogniwa za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Rozkład pierwiastków w poszczególnych warstwach ogniwa określał za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (mapy EDS).

Stwierdzam, że przyjęty plan badawczy, zastosowane techniki charakteryzacji elektrolizerów wysokotemperaturowych, metody badań materiałów oraz sposób analizy wyników i oceny niepewności pomiarów są prawidłowe z punktu widzenia realizacji celów pracy doktorskiej mgr. inż. Michała Wierzbickiego.

3.4 Omówienie i ocena wyników badań

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera ciekawe wyniki, które zostały osiągnięte w efekcie szerokich, systematycznych i samodzielnych badań przeprowadzonych przez mgr inż. Michała Wierzbickiego. Autor przyjął dwie hipotezy badawcze:

- 1) Elektroda tlenowa LSCF wykaże wystarczającą stabilność w przypadku zastosowania pary wodnej jako gazu omywającego tę elektrodę w tlenkowym ogniwie wysokotemperaturowym.
- 2) Zastosowanie czystego tlenu jako gazu omywającego elektrodę tlenową LSCF istotnie wpłynie na stabilność tlenkowego ogniwa wysokotemperaturowego.

Obie hipotezy zostały zweryfikowane negatywnie na podstawie badań przeprowadzonych przez Autora. Nie umniejsza to jednak wartości tej pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Wręcz przeciwnie - mgr inż. Michał Wierzbicki uzyskał odpowiedzi na ważne pytania stawiane przez badaczy zajmujących się tlenkowymi ogniwami wysokotemperaturowymi, poszukującymi metod optymalizacji, stabilizacji i zwiększenia opłacalności ekonomicznej elektrolizerów wysokotemperaturowych.

Za najważniejsze rezultaty opisane w niniejszej dysertacji uważam:

- 1) Przeprowadzenie serii systematycznych, długoterminowych badań parametrów pracy tlenkowych elektrolizerów wysokotemperaturowych w zależności od zmiennych czynników związanych z elektrodą tlenową: skład gazów anodowych, nawilżenie gazu anodowego, polaryzacja anodowa.
- 2) Wykazanie, że zastosowanie pary wodnej jako gazu omywającego elektrodę tlenową LSCF wyraźnie obniża stabilność elektrolizera (systematyczny wzrost oporu omowego i gwałtowny wzrost oporu polaryzacyjnego).
- 3) Wskazanie potencjalnych przyczyn degradacji układu w odniesieniu do zmian mikrostrukturalnych w obrębie anody LSCF oraz warstwy barierowej CGO (powstawanie warstwy wzbogaconej w stront i podatnej na akumulację chromu).
- 4) Uzyskanie danych porównawczych w przypadku zastosowania azotu jako gazu omiatającego anodę LSFC, dzięki którym wykazano, że degradacja układu nie jest związana z niską zawartością tlenu w komorze tej elektrody.
- 5) Zastosowanie czystego tlenu jako gazu omiatającego anodę LSCF skutkowało stopniowym wzrostem oporu omowego podobnie jak w testach z parą wodną, natomiast wzrost oporu polaryzacyjnego był mniej gwałtowny. Analiza DRT wskazała, że wzrost oporu układu wynika najprawdopodobniej z delaminacji warstw w ogniwie, co finalnie zostało potwierdzone za pomocą obserwacji post-mortem na mikroskopie SEM.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja doktorska stanowi oryginalne, wartościowe rozwiązanie podjętego problemu naukowego o istotnym potencjale aplikacyjnym. Tak kompleksowa analiza wpływu gazu omywającego anodę tlenową LSCF na długoterminową pracę wysokotemperaturowego elektrolizera tlenkowego stanowi istotny wkład do istniejącego stanu wiedzy, a krytyczna ocena uzyskanych wyników i końcowa dyskusja potencjalnych ścieżek modyfikacji w celu poprawy stabilności i wydajności układu zasługuje na uznanie. Nieliczne nieścisłości, zarówno w części teoretycznej, jak i samej analizie wyników zaprezentowanych przez Autora, rodzą kilka pytań/uwag, o których wyjaśnienie chciałabym prosić podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

3.5 Komentarze i pytania

- 1) Na wykresie napięcia w funkcji czasu (Rys. 50) dla ogniwa nr 1 widoczna jest nieciągłość pomiaru w okolicach 300h i spadek wartości napięcia ponownie rejestrowanego po pewnym czasie. Podobne nieciągłości i trwające do ok. 80-100 godzin spadki napięcia są widoczne dla ogniwa nr 8 (Rys.86). Co może być przyczyną takiego zachowania układu?
- 2) W całej pracy wykresy Nyquista nie mają jednakowej działki elementarnej na osi części urojonej i rzeczywistej impedancji, jak to zwyczajowo przyjmuje się w literaturze fachowej. Zastosowana przez Autora prezentacja wyników powoduje, że wykresy są zniekształcone, a tym samym trudna do przeprowadzenia jest analiza porównawcza procesów elektrochemicznych w układzie na podstawie tego zestawu wyników. Oczywiście dalsza analiza DRT pozwala rozróżnić te procesy, jednak obowiązkiem recenzenta jest zwrócenie uwagi na prezentację wyników. Na pewno poprawiłoby to czytelność tej części pracy.
- 3) Proszę o komentarz na temat metodologii przeprowadzonych badań XRD. Na dyfraktogramach Autor zaznaczył refleksy od podstawki, co nie jest dla mnie jasne. Czy pomiar był prowadzony na proszku anodowym zdrapany z ogniwa? Czy podstawka nie była „zeroodbiciowa”? Proszę o wyjaśnienie.
- 4) Uzyskany wynik analizy XRD post-mortem dla ogniwa nr 5 wskazuje na powstanie wielu dodatkowych refleksów, które nie są widoczne w referencyjnym dyfraktogramie. Autor skupił uwagę tylko na dwóch refleksach (oznaczonych „?” i opisanych jako nowa, ale niezidentyfikowana faza), natomiast uwagę zwraca przesunięcie i rozdzielenie refleksów np. w okolicach $2\theta \approx 30^\circ$, 46° czy 58° . Nowe refleksy pochodzą być może od fazy strontowo-chromowej, której istnienie potwierdziły mapy EDS. Proszę o szerszą analizę i komentarz.
- 5) Bardzo ciekawy jest gwałtowny wzrost (przez pierwsze 300h) a następnie stabilizacja oporu polaryzacyjnego ogniwa w warunkach zastosowania pary wodnej jako gazu omywającego anodę LSCF (Rys.56). Proszę o szerszy komentarz, co może być przyczyną takich zmian w układzie? Na pewno cenne byłoby przeprowadzenie analogicznego testu i przerwanie go po wspomnianych 300 godzinach w celu wykonania analizy post-mortem i porównania wyników z tymi uzyskanymi po 1000h pracy. Warto rozważyć takie badanie w przyszłości.
- 6) W podsumowaniu Autor sugeruje, że skoro materiał LSCF nie sprawdził się jako elektroda tlenowa dla SOC w przypadku zastosowania pary wodnej do omywania anody, należy poszukiwać nowych materiałów do tych celów. Proszę o wskazanie przykładów takich materiałów, które zdaniem Autora dysertacji mogłoby pracować stabilnie i wydajnie w tak wymagających warunkach pracy.

4. Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Wierzbickiego napisana jest w sposób przystępny, z wyraźnie zaznaczonym ciągiem przyczynowo-skutkowym warunkującym kolejne etapy eksperymentu, a przedstawione wyżej uwagi mają jedynie charakter wskazówek, których przytoczenie wynika z obowiązków stawianych przed Recenzentką. Uwagi te w żaden sposób nie wpływają na całościowy ogląd pracy, który w oczach Recenzentki jest pozytywny. Jej rezultatem jest zbadanie wpływu pary wodnej jako gazu omywającego elektrodę tlenową LSCF w tlenkowym ogniwie elektrochemicznym pracującym w trybie elektrolizy (SOEC) oraz analiza przyczyn obserwowanej degradacji urządzenia. Za bardzo wartościową uważam też końcową dyskusję potencjalnych modyfikacji warunków pracy elektrolizera, które mogłyby ograniczyć zaobserwowane problemy i wpłynąć na większą stabilność i wydajność urządzenia, co świadczy o świadomości i dojrzałości Doktoranta w zakresie podjętego tematu. Bez wątpienia zagadnienia opisywane w recenzowanej dysertacji są ważne i ciekawe, a tym samym zasługują na kontynuację.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Michała Wierzbickiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z wyraźnie zarysowanym potencjałem aplikacyjnym z zakresu dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Praca przedstawia ciekawe, nowe wyniki, a cel sformułowany przez autora został osiągnięty. Mgr inż. Michał Wierzbicki wykazał się samodzielnością w prowadzeniu pracy naukowej oraz wiedzą i systematycznością w rozwiązywaniu problemów naukowych i technicznych. 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 w związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka PW o dopuszczenie mgr. inż. Michała Wierzbickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


.....
dr hab. inż. Beata Bochentyn, prof. PG