

Gdańsk, 12. 11. 2024

Prof. dr hab. inż. Maria Gazda

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Politechnika Gdańska

Narutowicza 11/12, 80 233 Gdańsk

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr. inż. Leszka Przemysława Ajdysa

pod tytułem Formowanie cienkich warstw spinelowych na elementach stalowych do zastosowań w stosach stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC)

przygotowanej pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Pauliny Wiecińskiej, prof. uczelni i promotora pomocniczego dr inż. Agnieszki Żurawskiej

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej w Warszawie.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 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.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Opis ogólny

Praca stanowi doktorat wdrożeniowy i składa się z części badawczej oraz części wdrożeniowej. Część naukowa pracy obejmuje dobór odpowiednich materiałów na warstwy ochronne, przygotowanie, optymalizację i zbadanie zawiesin do formowania warstw ochronnych metodą elektroforezy, otrzymanie warstw na powierzchni stopu metodą elektroforezy, ich spiekanie w atmosferze redukcyjnej oraz scharakteryzowanie otrzymanych warstw pod względem mikrostruktury, składu fazowego i właściwości elektro-fizycznych.

Część wdrożeniowa przedstawia zagadnienia związane z przeskalowaniem procesu formowania warstw do pokrywania pełnowymiarowych elementów stosu ogniw elektrochemicznych. Obejmuje ona także projekt oraz przygotowanie stanowiska do

pokrywania interkonektorów metodą EPD, naniesienie odpowiednich warstw oraz przetestowanie tak przygotowanych stosów ogniwi.

Praca ma typową strukturę i zawiera wszystkie wymagane części. Składa się z sześciu głównych rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, listą skrótów i symboli. Rozdział pierwszy to wprowadzenie, drugi jest częścią literaturową, po którym następuje podsumowanie części literaturowej zawarte w rozdziale 3. Rozdział czwarty zawiera określenie celu i tezy pracy, natomiast piąty obejmuje całą część doświadczalną, tzn. metodologię badań, wyniki badań, ich dyskusję i podsumowanie. Rozdział 6 to wnioski. Spis rysunków, tabel i bibliografia umieszczone są po rozdziale 6. Bibliografia obejmuje 192 pozycje.

Ocena merytoryczna

Tematykę podjętą w pracy, tzn. badania związane z rozwiązywaniem problemów utrudniających stosowanie tlenkowych ogniwi paliwowych i elektrolizerów, uważam za bardzo ważną ze względu na duży potencjał tej grupy ogniwi elektrochemicznych dla rozwoju technologii wodorowych.

Wstępna część pracy (wprowadzenie i rozdziały 2 i 3) to przegląd literatury i stanu rozwoju technologii wodorowej, w którym Autor zdefiniował **problem naukowy**, który chciałby rozwiązać. Część wstępna, choć w mojej opinii zawiera za dużo tekstu poświęconego aspektom historyczno-ekonomiczno-politycznym, pokazuje, że Autor dogłębnie przeanalizował i wykazał się wiedzą na temat podstaw zagadnień istotnych dla realizacji pracy. Problem naukowy określony przez Leszka Ajdysa ściśle dotyczy dążenia do poprawy ochrony stalowych interkonektorów w warunkach pracy ogniwi poprzez zastosowanie taniej i skalowalnej metody nanoszenia elektroforetycznego warstw ceramicznych. Został on zdefiniowany jako zbyt ograniczona wiedza na temat kilku aspektów nanoszenia warstw ochronnych, na przykład jaki jest wpływ wielkości cząstek tlenków na jakość i właściwości powłok ochronnych oraz na temat stabilności zawiesin używanych do procesu EPD i parametrów prowadzenia nanoszenia elektroforetycznego.

Określenie problemu naukowego umożliwiło Autorowi sformułowanie celu pracy i wybranie metodologii. Ogólnym **celem pracy** sformułowanym przez mgr. inż. Leszka Ajdysa było zwiększenie niezawodności pracy stosu tlenkowych ogniwi elektrochemicznych poprzez modyfikację materiałów oraz metody wytwarzania ceramicznych powłok ochronnych na elementach stalowych stosu ogniwi. Uważam, że cel pracy jest ważny i został wybrany oraz sformułowany właściwie. Aby zrealizować cele pracy, Autor postawił tezy pracy oraz wybrał metodologię badań. Tezy pracy są dość oczywiste i zostały tak sformułowane, że od razu wiadomo, że zostały spełnione. Nie uważam jednak tego za istotną wadę. Co, natomiast, uważam za ważne to **metodologia pracy**. Stwierdzam, że mgr inż. Leszek Ajdys przeprowadził badania w bardzo systematyczny sposób, a wnioski wyciągnięte z analizy wyników każdego etapu badań konsekwentnie stosował w kolejnych etapach. Podkreślę też, że część badań przedstawionych w pracy była bardzo czasochłonna. Autor zaplanował i przeprowadził następujące badania: (1) przeprowadził analizę wyników dotychczas

otrzymanych przez innych badaczy, i na tej podstawie wybrał spinel manganowo kobaltowy oraz niedomieszkowany i domieszkowany żelazem spinel manganowo miedziowy jako materiały do badań a metodę elektroforezy jako najbardziej odpowiednią metodę nanoszenia warstw. (2) Scharakteryzował proszki ceramiczne o czterech stopniach rozdrobnienia oraz zawiesiny proszków ceramicznych w kilku cieczach, przy czym zawiesiny były dodatkowo w różny sposób modyfikowane. (3) Wykorzystując zawiesiny o najbardziej odpowiednich właściwościach wytworzył warstwy ochronne na podłożu stalowym i je scharakteryzował. (4) Na podstawie otrzymanych wyników, Autor wybrał skład zawiesiny i warunki nanoszenia aby przetestować możliwości wykonania większych elementów a następnie przeprowadził proces wytwarzania warstw na większych elementach stalowych. W tym celu konieczne było wykonanie specjalnego stanowiska badawczego. (5) Ostatnim etapem badań było testowanie i weryfikacja powłok ochronnych w rzeczywistym stosie ogniw.

Badania przeprowadzone w pracy wymagały zastosowania następujących technik badawczych: skaningowa mikroskopia elektronowa wraz z techniką EDS, wyznaczenie powierzchni właściwej metodą BET, metoda dynamicznego rozpraszania światła, pomiary potencjału zeta, pomiary pH, badanie gęstości, dyfraktometria rentgenowska, analiza termogravimetryczna i skaningowa kalorymetria różnicowa oraz badanie właściwości elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej.

Biorąc pod uwagę cel pracy, stwierdzam że zarówno przyjęta i zastosowana metodologia oraz metody badawcze są odpowiednie, przy czym Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zastosowane metody badawcze umożliwiły realizację celu pracy.

Najważniejszym efektem pracy są jej wyniki i wnioski na przyszłość, które można na ich podstawie sformułować. W przypadku ocenianej pracy Pana mgr. inż. Leszka Ajdysa stwierdzam, że wyniki opisane w rozprawie są wartościowe, ciekawe i mają elementy nowości. Nie będę wymieniać wszystkich wyników, zwrócę jedynie uwagę na ciekawy pomysł, który pozwolił na nanoszenie gęstych powłok, a mianowicie zastosowanie proszku spinelu manganowo-kobaltowego o dwumodalnym rozkładzie rozmiaru ziaren. Za ważny wynik uważam także udaną próbę użycia warstwy ochronnej niezawierającej kobaltu, tzn. spinelu manganowo miedziowego domieszkowanego żelazem. To obiecujące rozwiązanie wymaga jednak dalszych badań i testów.

Uwagi dyskusyjne i/lub krytyczne

W trakcie czytania pracy napotkałam też pewną liczbę nieścisłości, skrótów myślowych niejasnych dla czytelnika i innych zagadnień wymagających wyjaśnienia.

1) Praca dotyczy między innymi badania właściwości elektrycznych (powierzchniowej oporności właściwej) i w związku z tym zaskoczyło mnie, że Autor co najmniej dwukrotnie posłużył się błędnym pojęciem „prąd o wyższym napięciu”, również co najmniej dwukrotnie całkowicie różne wielkości, tzn. oporność właściwą i powierzchniową oporność właściwą potraktował jako synonimy. Druga sprawa, to to, że w tekście

technicznym błędem jest używanie synonimów. Jeśli jakaś wielkość jest opornością, to powinna być nią od pierwszej do ostatniej strony, natomiast nie powinna być czasem opornością a czasem rezystancją.

- 2) Na stronie 28 Autor pisze (słusznie), że ogniwa dzieli się często ze względu na rodzaj użytego elektrolitu. Jaki materiał ma Pan na myśli pisząc **ogniwo protonowe** w zdaniu „*Na tej podstawie wyróżnia się ogniwa: alkaliczne, węglanowe, fosforanowe, protonowe oraz stałotlenkowe.*” ?
- 3) Na stronie 43 znajduje się opis i rysunek komórki elementarnej spinelu AB_2X_4 . Mogę się domyślić, co Pan rozumie pod sformułowaniem „*struktura krystaliczna typu 8FCC*”, ale jest to błąd – struktura ta jest strukturą typu fcc. Podobnie, nie istnieje grupa przestrzenna 8FCC. Również niejasny, a raczej zbyt ogólnikowy, jest fragment o domieszkowaniu spineli. Wymienione pierwiastki (lantan, stront, cer, glin, żelazo, mangan, chrom, kobalt, nikiel, magnez, miedź oraz cynk) można zapewne podstawiać albo pod kation A, albo B.
- 4) Na stronie 45, we fragmencie dotyczącym perowskitów jest zdanie „*Do ich otrzymywania wykorzystuje się pierwiastki ziem rzadkich, takich jak: lantan, stront, nikiel, kobalt, żelazo czy miedź.*” Stront, nikiel, kobalt, żelazo lub miedź to pierwiastki ziem rzadkich?
- 5) Ponieważ nie rozumiem stwierdzenia, że ruch cząstek przebiega przy powierzchni cząstek, poproszę o przetłumaczenie zdania „*Jest to zjawisko ruchu cząstek w roztworze koloidalnym lub zawiesinie w polu elektrycznym, zwykle występuje przy powierzchni cząstek, przy odległość, na której ładunek podwójnej warstwy elektrycznej spada do zera.*”
- 6) Str. 51 Co Pan rozumie przez „*niewystarczający ruch*” lub „*nadmierny ruch*” ? Jak mierzy się ruch? W opisie wzoru (9) jest kolejne nieprecyzyjne sformułowanie „*w – masa osadzonych cząstek / $g \cdot m^{-2}$* ” – nie, w jest to masa osadzonych cząstek na jednostkę powierzchni / gm^{-2} .
- 7) W spisie symboli ϵ_r jest opisana jako względna przenikalność rozpuszczalnika. Dlaczego już na str. 53 staje się stałą dielektryczną? Za chwilę jest przenikalnością ośrodka, chociaż tak naprawdę w drugim przypadku nie wiem, czy to chodzi o przenikalność elektryczną ośrodka, czy o coś innego.
- 8) Co oznacza drugi zaimbek „*jej*” w zdaniu „*Warstwa rozmyta występuje dla przestrzeni, gdzie stężenie jonów jest niskie, a jej grubość zależy od jej wartości.*”?
- 9) Na rysunku 17 jest błąd (którego nie ma w cytowanym źródle) – coś, co zostało oznaczone na rys. 17 jako „*Pierwszorządowe minimum*” w ogóle nie jest minimum. W źródle ten rysunek jest zrobiony prawidłowo.
- 10) Na stronie 57 jest następujące zdanie, które jest poważnym błędem „*Układ będzie stabilny w przypadku, kiedy siły odpychające będą przeważać nad siłami przyciągającymi.*” Zakładam, że to jest niefortunny skrót myślowy i domyślam się co Autor miał na myśli ale stabilny może być jedynie taki układ, w którym wszystkie siły się równoważą.
- 11) W części doświadczalnej większość podanych proporcji jest proporcjami wagowymi, dlaczego stosunek mielników do mielonego proszku w młynie jest objętościowy? Jak i w jakim stanie proszku mierzono jego objętość?

- 12) Dlaczego suszenie warstw naniesionych EPD i warstw naniesionych włókien przebiegało w różnych temperaturach?
- 13) Nie znalazłam w pracy opisu znaczenia symboli d_{10} , d_{50} i d_{90} . To dziwne, gdyż nie są to wielkości o tak oczywistej definicji jak np. gęstość, która została zdefiniowana.
- 14) Co oznacza teoretyczny rozkład wielkości cząstek oszacowany na podstawie przeprowadzonych pomiarów? Teoretyczny, czy wynikający z pomiarów?
- 15) Str. 98 „*upłynniacz absorbuje się na powierzchni cząstek w zawieszynie.*” Adsorbuje się lub raczej jest adsorbowany.
- 16) Nie widzę sensu pokazywania rysunku 40, skoro jest nieopisany. To samo dotyczy wszystkich zdań typu „*Ze względu na tajemnicę przedsiębiorstwa nie zostały przedstawione w pracy.*”
- 17) Opis rysunku 42 zawiera takie zdanie „*Proces zachodzi skokowo w przedziale temperatur 400 – 600°C.*” Chyba w odniesieniu do procesu zachodzącego w przedziale temperatur 200°C i trwającego 80 minut nie można użyć słowa „skokowy”.
- 18) Dyfraktogramy (nie widma) pokazały, że nazwa „spinel manganowo kobaltowy” to jest raczej hasło i opisuje jedynie skład nominalny a w rzeczywistości jest mieszaniną kilku tlenków, m.in. spineli. Nie dyskwalifikuje to ich jako warstw ochronnych, ale ta informacja powinna być wcześniej i wyraźniej podkreślona.
- 19) Str. 111 To chyba nie „*tlenki metali przechodzą na wyższy stopień utlenienia,*” a metale.
- 20) Str. 133 Nie rozumiem drugiej części zdania „*Przy powierzchni stali chrom tworzy cienką warstwę między powierzchnią metalu, a spinelem, który zawiera również pewną ilość manganu, co zostało potwierdzone z wykorzystaniem analizy EDS.*” Spinel manganowy zawiera „również pewną ilość manganu”?
- 21) Co oznacza na rys. 68 A spory pik chromu około 27 mikrometrów od lewej granicy? Co oznaczają maksima Co na granicy MC11 z LSCF oraz wewnątrz obszaru LSCF?
- 22) Str. 145 Co oznacza „*dyfuzja tlenków*”? A raczej, jak to powinno być sformułowane?
- 23) Poproszę o rozwinięcie (i poprawienie) zdania „*Otrzymane wartości wskazują na niższą wartość ASR dla CMF, co wynika z właściwości poszczególnych materiałów, m.in. obecność miedzi w CMF.*”

23 komentarze mogą się wydawać dużą liczbą, ale większość z nich ma związek jedynie z nieprecyzyjnym sposobem posługiwania się językiem polskim przez Pana mgr. Inż. Leszka Ajdysa.

3. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej 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 chemiczna.