

Prof. dr hab. inż. Tomasz Brylewski  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 18.12.2024

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Leszka Przemysława Ajdysa

pt:

### **"Formowanie cienkich warstw spinelowych na elementach stalowych do zastosowań w stosach stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC)"**

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna  
Politechniki Warszawskiej

(pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna z dnia 23.09.2024r.)

#### **Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej**

*"Woda jest węglem przyszłości. Energia jutra to woda, gdzie jej rozłożone elementy zapewnią w najbliższe przyszłości energię naszej planecie ..."*. Te prorocze słowa przytoczone w roku 1875 przez Juliusza Verne w znanej powieści fantastycznej, pt. *"Tajemnicza wyspa"*, doskonale wpisują się w ambitne cele współczesnej cywilizacji ukierunkowanej na wytwarzanie i magazynowanie energii elektrycznej bez negatywnego wpływu na środowisko naturalne człowieka. Bez wątpienia jest to jedno z ważniejszych wyzwań stojących przed światem w dobie zmian klimatycznych wywołanych emisją gazów cieplarnianych. Ogniwa paliwowe typu SOFC (z ang. *Solid Oxide Fuel Cell*) jako źródło czystej energii elektrycznej spalającej wodór, a także elektrolizery typu SOEC (z ang. *Solid Oxide Electrolysis Cell*) pozwalające na magazynowanie nadmiaru tej energii w paliwie wodorowym wytwarzanym poprzez elektrolityczny rozkład wody, to jedne z bardziej obiecujących rozwiązań w tym zakresie. Z tego też powodu poprawa właściwości użytkowych, a także potaniecie kosztów wytwarzania elementów służących do budowy tych urządzeń, w tym zwłaszcza metalicznych interkonektorów, stało się celem badawczym o najwyższym priorytecie.

Interkonektory o geometrii planarnej pozwalają w prosty sposób łączyć pojedyncze cele ogniwa paliwowego w stos. Napięcie pracy stosu ogniw i zarazem jego moc są proporcjonalne do liczby tychże celi. Interkonektor o takiej geometrii ma formę płyty o grubości kilku milimetrów. Po obu stronach tej płyty wydrążone są kanaliki dostarczające gazowe reagenty do katody i anody. Interkonektory wytwarzać można zarówno z materiałów metalicznych, jak i ceramicznych. Rodzaj użytego materiału ma istotny wpływ nie tylko na właściwości użytkowe interkonektorów, ale także na koszty ich wytwarzania, które w wielu przypadkach stanowią czynnik rozstrzygający o możliwości wykorzystania określonego materiału. Wszystkie poruszone poniżej kwestie związane z interkonektorami odnoszą się zarówno do ogniw paliwowych SOFC, jak i służących do konwersji nadmiarowej energii elektrycznej w wodór elektrolizerów typu SOEC, gdyż urządzenia te, patrząc od strony konstrukcyjnej i materiałowej, są co do zasady identyczne.

Interkonektory pełnią różne funkcje w stosie ogniw paliwowych i dlatego materiał, z którego są wykonane, musi spełniać odpowiednie wymagania. Po pierwsze współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału interkonektorowego powinien być zbliżony do rozszerzalności materiałów ceramicznych, z których zbudowana jest anoda, katoda i elektrolit. Kryterium to ogranicza możliwość wyboru materiałów z grona stopów metali do dwóch rodzajów, a mianowicie wysokochromowych stali ferrytycznych oraz stopów typu ODS na osnowie chromu, z których te drugie charakteryzują się nieporównywalnie wyższymi kosztami wytwarzania.

Interkonektory są elementami, które mają zapewnić odpowiednią sztywność całej konstrukcji, dlatego materiał użyty do ich wytwarzania powinien posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne w wysokiej temperaturze.

Interkonektory muszą być gazoszczelne, gdyż pełnią one rolę przegrody oddzielającej utleniacz od paliwa. Spełnienie tego wymogu nie stanowi problemu w przypadku materiałów metalicznych, ale jest trudne w realizacji w przypadku materiałów ceramicznych.

Interkonektory muszą także zapewnić odpowiednio dobry kontakt elektryczny między sąsiadującymi ze sobą celami ogniwa przez cały okres eksploatacji urządzenia. Wzrost oporu wewnętrznego stosu ogniw z upływem czasu jego eksploatacji powyżej dopuszczalnego poziomu przekładać się będzie na zbyt duży spadek jego mocy elektrycznej. Zaznaczyć należy, że interkonektory wykonane z wysokochromowych stali ferrytycznych zwiększają stopniowo swój opór elektryczny, gdyż wzrasta grubość powstającego na nich powierzchni produktu korozji wysokotemperaturowej. Przyjęto, że wartość powierzchniowej rezystancji elektrycznej – ASR (z ang. *area-specific resistance*) dla pojedynczego interkonektora nie może przekroczyć

0,1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  przez cały okres eksploatacji urządzenia. Podkreślić należy, że to nie zużycie interkonektora z tytułu jego degradacji korozyjnej, ale wartość rezystancji, jaką z upływem czasu pracy osiąga tlenkowy produkt korozji, staje się ostatecznym kryterium decydującym o jego przydatności. Wpływ zużycia z tytułu korozji wysokotemperaturowej na właściwości użytkowe interkonektora można bowiem skutecznie wyeliminować zwiększając odpowiednio jego grubość. Szybkość narastania zgorzelin na stalach interkonektorowych można spowolnić obniżając temperaturę pracy ogniwa paliwowego. Wraz z obniżeniem temperatury pracy polepszają się także właściwości mechaniczne materiałów metalicznych. Należy jednak mieć na uwadze to, że przewodnictwo elektronowe tlenków metali, będących z fizykochemicznego punktu widzenia zdefektowanymi kryształami jonowymi o własnościach półprzewodnikowych, także spada wraz z temperaturą. Obniżanie temperatury pracy przynosi jednak wiele innych korzyści i dlatego stało się ono w ostatnich latach jednym z głównych kierunków prac rozwojowych prowadzonych nad ogniwami typu SOFC. Wprowadzenie nowych materiałów i rozwiązań konstrukcyjnych pozwoliło na obniżenie temperatury pracy ogniwa paliwowego do poziomu około 600°C. Do określenia tego rodzaju ogniwa przyjęł się nawet w literaturze fachowej nowy termin IT-SOFC (z ang. *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). Dodać należy, że interkonektor, oprócz możliwie jak najwyższego przewodnictwa elektronowego, posiadać powinien jak najniższe, a najlepiej zerowe, przewodnictwo jonowe.

Ostatni, niemniej jednak równie ważny wymóg stawiany materiałom na interkonektory, to brak reakcji chemicznej z innymi materiałami znajdującymi się w ogniwie. Ten warunek okazał się dość trudny do spełnienia w przypadku wysokochromowych stali ferrytycznych, gdyż  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , z którego głównie złożone są zgorzeline tworzące się na tych stalach, reaguje z tlenem i parą wodną, tworząc lotne tlenowodorotlenki. Proces ten jest szczególnie niebezpieczny po stronie katodowej, gdyż w wyniku reakcji lotnych związków chromu z materiałem katodowym, zawierającym tlenki o strukturze perowskitu (np.  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ ), powstaje spinel  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ , który nie posiada tak dobrych własności katalitycznych jak perowskit (tzw. efekt zatrucia katody). Aby temu zapobiec, gotowe interkonektory pokrywa się ochronno-przewodzącymi tlenkowymi powłokami o grubości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, które skutecznie oddzielają od siebie w/w reagenty. Początkowo badania nad powłokami ochronno-przewodzącymi koncentrowały się na materiałach tlenkowych o strukturze perowskitu, takich jak:  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  czy  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Aktualnie preferowane są jednak materiały tlenkowe o strukturze spineli, np.:  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ , gdzie:  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ . Należące do tej grupy materiałów

spieki o składach  $MnCo_2O_4$  i  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$  uważane są jako jedne z bardziej skutecznych w tym zakresie. Dodać należy, że obecność powłoki ochronno-przewodzącej na powierzchni wysokochromowej stali ferrytycznej powoduje również zmniejszenie szybkości jej utleniania i tym samym wolniejszy wzrost wartości ASR interkonektora.

Podsumowując należy stwierdzić, że materiał metaliczny przeznaczony do produkcji interkonektorów powinien spełniać cztery podstawowe wymogi, a mianowicie: posiadać współczynnik rozszerzalności cieplnej zbliżony do pozostałych elementów ogniwa, cechować się wysoką stabilnością strukturalną, gwarantującą niezmiennosc jego właściwości mechanicznych w wysokiej temperaturze, mieć niską i bardzo wolno przyrastającą w czasie wartość ASR, a także być inertnym chemicznie względem innych elementów ogniwa. Wysokochromowe stale ferrytyczne, to dzisiaj jedyny przystępny pod względem cenowym kandydat na materiał interkonektorowy spośród stopów metali, który jednak z oczywistych względów nie spełnia w pełni wszystkich wyżej wymienionych wymagań.

Sytuacja taka wymusza więc potrzebę prowadzenia ciągłych poszukiwań mających na celu poprawę właściwości użytkowych stalowych interkonektorów. Do szczególnie cennych rozwiązań w tym zakresie należą takie, które nie pociągają za sobą znacznego wzrostu kosztów produkcyjnych. Zaproponowana w dysertacji doktorskiej mgra inż. Leszka Ajdysa, zatytułowanej "*Formowanie cienkich warstw spinelowych na elementach stalowych do zastosowań w stosach stalotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC)*", modyfikacja procesu wytwarzania układu warstwowego stal/powłoka, złożonego z podłoża ze stali Crofer 22 APU oraz ochronno-przewodzącej powłoki spinelowej o składzie  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$  o ulepszonej funkcjonalności poprzez dostrojenie rozkładu wielkości cząstek jest przykładem takiego właśnie działania.

Dotychczasowa praktyka pokazała, że pokrycie powierzchni stali ferrytycznej Crofer 22 APU powłokami ceramicznymi komponowanymi na bazie spineli manganowo-kobaltowych metodami preparatyki proszków nie gwarantuje pełnej ochrony stalowego podłoża przed wysokotemperaturową korozją. W wyniku procesu redukcji w atmosferze  $Ar+10\% H_2$ , a następnie re-oksydacji w powietrzu, otrzymuje się zazwyczaj powłoki, które cechują się znaczną porowatością otwartą oraz słabą przyczepnością do podłoża stalowego. Jedną z przyczyn powstawania porowatości otwartej jest nierównomierne zagęszczanie się materiału proszkowego z powodu niewłaściwie dobranego składu granulometrycznego ziaren, w efekcie czego ulegają one aglomeracji w większe skupiska w różnych miejscach na przekroju poprzecznym powłoki. Aby rozwiązać ten problem, Doktorant zaproponował w swojej pracy modyfikację bazowego materiału proszkowego o składzie  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ , która polegała na

wytworzeniu w sposób mechaniczny szeregu układów wielomodalnych na drodze doboru odpowiednich frakcji ziaren spinelu. Mając na względzie aspekt ekologiczny i ekonomiczny Autor do modyfikacji powierzchniowej stali ferrytycznej wykorzystał także materiały spinelowe nowej generacji o składach  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  oraz  $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ . Efektem tych prac badawczych były receptury otrzymywania zawiesin ceramicznych o unikalnych składach, które świetnie nadawały się do osadzania na powierzchni stali ferrytycznej metodą elektroforetyczną (EPD). Doktorant na każdym etapie realizacji swojej pracy stosował adekwatne metody badawcze, umożliwiające całkowitą kontrolę parametrów wpływających na przebieg procesu formowania powłok ceramicznych osadzonych na stali ferrytycznej.

Kolejnym ważnym etapem pracy doktorskiej były prace wdrożeniowe, których celem było wytworzenie powłoki spinelowej na bazie zoptymalizowanych pod względem składu ziarnowego proszków  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  na pełnowymiarowych elementach stalowych stosowanych w ogniwach paliwowych typu SOFC.

Pełną skuteczność opracowanego układu warstwowego stal/powłoka Doktorant potwierdził przeprowadzając testy elektrochemiczne w prototypowym stosie ogniw paliwowych SOFC, opracowanym według technologii Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Dążąc do uproszczenia procedury nanoszenia powłok na stalowe podłoża Autor podjął się oceny skuteczności techniki malowania (z ang. *roll-painting*) do nanoszenia opracowanych przez Ciebie powłok spinelowych na pełnowymiarowe interkonektory metaliczne w układzie planarnym. Technika malowania nie sprawdziła się jednak w takim stopniu, jak oczekiwano.

Dodać należy, że tematyka niniejszej pracy wpisuje się w nurt interdyscyplinarnych badań z zakresu inżynierii chemicznej i inżynierii materiałowej realizowanych zarówno na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, jak i w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Na podkreślenie zasługuje także aspekt metodologiczny pracy, albowiem w trakcie jej realizacji Autor dołożył wszelkich starań, aby uzyskane wyniki badań eksperymentalnych były jak najwyższej jakości, zwłaszcza pod względem dokładności i powtarzalności pomiarów. Praca ta jest owocem kilkuletniej współpracy jej Autora z promotorką w osobie dr hab. inż. Pauliny Wiecińskiej, prof. PW, która posiada wieloletnie doświadczenie badawcze i pokaźny dorobek publikacyjny w zakresie szeroko pojętej tematyki dotyczącej otrzymywania i charakterystyki właściwości materiałów ceramicznych. Z kolei dr inż. Agnieszka Żurawska z Zakładu Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych (HiTEP) Instytutu Energetyki – Instytutu Badawczego pełniła w tym przewodzie doktorskim funkcję promotora pomocniczego.

Autor sformułował tezę, w której przyjął, że stopień rozdrobnienia proszków ceramicznych ma istotny wpływ na właściwości otrzymanych powłok ochronno-przewodzących. Zatem, dobierając odpowiednie frakcje proszków można uzyskać powłoki o wysokim stopniu zagęszczenia oraz niskiej powierzchniowej rezystancji elektrycznej w porównaniu z powłokami wytworzonymi z proszków niemodyfikowanych. Dalszym rozwinięciem tezy było przyjęcie założenia, że metodą EPD można uzyskać jednorodne powłoki na podłożu stalowym o pełnowymiarowych rozmiarach, gwarantujące prawidłową pracę stosu ogni w paliwowych SOFC. Wobec powyższego ważnym celem pracy było także opracowanie prostej i taniej metody wytwarzania powłok ochronno-przewodzących wykazujących wysoką stabilność termochemiczną, szczególnie w kontekście poprawienia jej odporności na zatrucie chromem.

Aby osiągnąć założone cele pracy Leszek Ajdys sformułował adekwatny plan badawczy, którego realizacja wymagała od Niego wiedzy z różnych dyscyplin naukowych, począwszy od nauki o procesach ceramicznych, poprzez fizykę i chemię ciała stałego, a na fizykochemii powierzchni i jej funkcjonalizacji skończywszy. Ponadto Autor musiał wykazać się niemałym doświadczeniem w zakresie badania właściwości fizykochemicznych w/w materiałów przy użyciu szerokiej gamy technik badawczych, jak np.: skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS), dyfraktometria rentgenowska (XRD) czy metody termiczne TG/DTG. Musiał wykazać się także umiejętnością badania wybranych parametrów powierzchniowych, wykorzystując do tego celu pomiary: potencjału zeta i rozkładu wielkości ziaren. Uzupełnieniem tak bogatego wachlarza technik badawczych były pomiary rezystancji elektrycznej układów warstwowych stal/zgorzelina i stal/powłoka w funkcji czasu i temperatury oraz testy elektrochemiczne stosu ogni w paliwowych SOFC z powierzchniowo modyfikowanymi stalowymi interkonektorami przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Dysertacja zredagowana w języku polskim, licząca 190 stron, wydana została w formie książki. Miała ona typowy układ rozdziałów, na który składały się: część literaturowa, cel oraz teza pracy, część doświadczalna oraz podsumowanie i wnioski. Część studialna poprzedzona została 2-stronicowym streszczeniem napisanym w języku polskim i angielskim, a także wykazem stosowanych w pracy skrótów, symboli, równań, itp. Po spisie treści obejmującym tytuły rozdziałów i podrozdziałów, umieszczone zostało 4-stronicowe wprowadzenie. Część studialna liczyła łącznie 62 strony tekstu, w której przytoczonych zostało 117 skrupulatnie wyselekcjonowanych odnośników literaturowych. W części eksperymentalnej rozprawy, liczącej 100 stron, co stanowi nieco ponad połowę jej objętości, zostały przedstawione w

postaci graficznej i tabelarycznej wyniki badań właściwości reologicznych, strukturalnych, mikrostrukturalnych, termicznych, elektrycznych oraz elektrochemicznych użytych w pracy próbek. W podrozdziale 5.4, Doktorant dokonał podsumowania wyników swoich badań, a następnie w rozdziale 6 zamieścił osiem wniosków. Na końcu rozprawy zamieszczony został zbiór piśmiennictwa ze 192 pozycjami literaturowymi. Do pracy dołączony został także spis rysunków i tabel, obejmujący odpowiednio 81 i 19 pozycji. Treści zawarte w poszczególnych rozdziałach i podrozdziałach są należycie usystematyzowane, co sprawia, że struktura rozprawy jest przejrzysta.

### **Ocena części studialnej**

W rozdziale zatytułowanym "Wprowadzenie" Doktorant przybliżył czytelnikom problematykę dotyczącą jego pracy, wskazując przy tym na konieczność zintensyfikowania badań w zakresie modyfikacji powierzchni stalowych interkonektorów na bazie stali ferrytycznych w celu poszerzenia ich możliwości wdrożeniowych. W rozdziale tym Autor zamieścił także plan koniecznych do przeprowadzenia eksperymentów, by można było zrealizować sformułowane wcześniej cele pracy.

W ramach pierwszego podrozdziału 2.1 części studialnej Doktorant dokonał krótkiego przeglądu literatury naukowej, obejmującej nowoczesne technologie wodorowe opracowane na potrzeby zrównoważonego rozwoju i transformacji energetycznej. Podkreślił także, że ciągły rozwój rynku ogniw paliwowych SOFC idzie w parze z rozwojem technologii power-to-gas (P-to-G), której idea sprowadza się do przekształcenia energii elektrycznej wytwarzanej przez mniej stabilne odnawialne źródła energii w takie formy magazynowania energii, jak np. wodór. Dzięki takiemu podejściu istnieje możliwość zagospodarowania nadwyżek energii pochodzącej z OZE i elektrowni jądrowych, co pozwala na integrację systemu gazowego z systemem elektroenergetycznym.

Dwa kolejne podrozdziały 2.2 i 2.3 zawierały opis aktualnego stanu rozwoju technologii ogniw paliwowych na świecie i w Polsce. Narodziny ogniw paliwowych, które dopiero po ponad 12 dekadach stały się początkiem rozwoju wielu typów ogniw paliwowych, to temat kolejnego podrozdziału 2.4. W następnych dwóch podrozdziałach 2.5 i 2.6 zostały w sposób wyczerpujący przedstawione zagadnienia dotyczące budowy pojedynczej komórki ogniwa typu SOFC wraz z termodynamicznymi podstawami jej działania. W podrozdziale 2.7 dokonano szczegółowego opisu budowy interkonektora, jako jednego z kluczowych elementów stosu ogniw paliwowych SOFC. Autor w sposób zwięzły scharakteryzował elementy składowe ogniw typu SOFC, uwypuklając przy tej okazji rolę, jaką odgrywa w tym urządzeniu

interkonektor. Precyzyjnie zdefiniował wymogi techniczne i fizykochemiczne stawiane materiałom na ten kluczowy element. W dwóch podrozdziałach 2.7.1 i 2.7.2, z racji funkcji, jakie spełniają stalowe interkonektory podczas rozruchu stosu ogniw SOFC oraz ich długoczasowej eksploatacji w temperaturach sięgających 850°C, Doktorant poruszył bardzo istotny problem związany z nieuchronną korozją wysokotemperaturową stalowych elementów w agresywnych środowiskach gazowych po stronie anodowej i katodowej.

W przedostatnim podrozdziale 2.8, zatytułowanym "*Warstwy ochronne stalowych elementów stosów stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych*", Autor na 12 stronach w sposób wyczerpujący przedstawił aktualny stan wiedzy na temat zastosowania powłok ochronno-przewodzących do ochrony stalowych interkonektorów. Przytoczone zostały przykłady procedur wytwarzania powłok ceramicznych na elementach stalowych, które, jak to wyraźnie zaznaczył Doktorant w kolejnym punkcie niniejszego podrozdziału 2.8.1, powinny spełniać szereg rygorystycznych wymogów fizykochemicznych, aby mogły one skutecznie chronić stal przed skutkami wysokotemperaturowego utleniania w agresywnych środowiskach reakcyjnych. W tym kontekście Autor na kolejnych stronach rozprawy w podrozdziale 2.8.2 scharakteryzował najważniejsze grupy związków spinelowych i perowskitowych nadających się do tego celu. Na szczególną uwagę zasługuje kolejny podrozdział 2.8.2.1, który stanowi ważne, z punktu widzenia realizacji celu pracy, opracowanie na temat wpływu wielkości cząstek proszku ceramicznego na jakość formowanych powłok w aspekcie możliwości projektowania układów wielomodalnych, gwarantujących uzyskanie zwartych i dobrze przylegających do podłoża powłok ochronno-przewodzących. Z kolei w podrozdziale 2.8.3 Autor poruszył kwestie różnych sposobów nanoszenia powłok ceramicznych na stalowe interkonektory, słusznie uwypuklając wszechstronność techniki osadzania elektroforetycznego (EPD) w otrzymywaniu materiałów powłokowych o unikalnych właściwościach fizykochemicznych.

W ostatnim rozdziale 2.9 zatytułowanym "*Metoda osadzania elektroforetycznego EPD*" Autor przedstawił krótkie kompendium wiedzy na temat istoty metody elektroforezy, przy okazji szczegółowo wyjaśniając fizyczne podstawy mechanizmu przebiegu procesu osadzania powłok tą techniką. Na wybranych przykładach materiałów zostały także omówione badania wpływu parametrów zawiesiny na przebieg osadzania, z uwzględnieniem rodzaju rozpuszczalnika i dodatków organicznych, lepkości zawiesiny, rozmiaru zdyspergowanych cząstek, potencjału zeta oraz pH zawiesiny.

Po części literaturowej Autor w sposób rzeczowy dokonał oceny mocnych i słabych stron różnych sposobów wytwarzania powłok ceramicznych na stalowych interkonektorach.



Wskazał także na konieczność prowadzenia interdyscyplinarnych badań ukierunkowanych na dalszą poprawę właściwości powłok ceramicznych na bazie znanego od lat spinelu manganowo-kobaltowego. Doktorant zaproponował także, aby zdobyte dotychczas doświadczenie w zakresie wytwarzania zwartych i dobrze przyczepnych do stalowego podłoża powłok spinelowych rozszerzyć na pełnowymiarowe elementy używane w stosie ogniów typu SOFC.

W trakcie czytania tej części rozprawy doktorskiej recenzentowi nasunęło się kilka uwag krytycznych:

1) Wyszczególnione w Tabeli 1 ogniwo PAFC należałoby raczej zakwalifikować do grupy niskotemperaturowych ogniów paliwowych, gdyż termin "ogniwa średniotemperaturowe" zarezerwowany jest dla ogniów typu IT-SOFC, pracujących w temperaturach od 600 do 800°C.

2) Czysty dwutlenek cyrkonu jest przewodnikiem mieszanym o składowej jonowej i elektronowej, a nie jak zasugerowano w tekście, cyt. "nie posiada przewodności jonowej".

3) Sformułowanie, cyt. "korozję tlenową w strefie powietrznej oraz korozję wodorową strefie paliwowej" nie jest w pełni precyzyjne, gdyż w strefie paliwowej występuje mieszanka gazowa zawierająca wodór i parę wodną. Z tego względu w przestrzeni paliwowej występuje korozja tlenowa z uwagi na obecność w niej tlenu, który pochodzi z termicznej dysocjacji H<sub>2</sub>O. Prężność cząstkowa O<sub>2</sub> jest w tym przypadku na tyle wysoka, że zachodzić może utlenianie niektórych składników wysokochromowej stali ferrytycznej (np. Cr, Mn, La...).

4) Sformułowanie, cyt. "która przyrasta zarówno na zewnątrz podłoża, jak również do wewnątrz tworząc stałą warstwę Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" nie jest precyzyjne, gdyż w tym przypadku należy odwołać się terminologii stosowanej w teorii dyfuzji. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z odrdzewianą dyfuzją chromu, zaś w drugim z dordzeniowym transportem tlenu przez zgorzelinę tlenku chromu.

5) Wymienione w podrozdziale 2.8.2 metale jak stront, nikiel, kobalt, żelazo czy miedź nie zalicza się do grona pierwiastków ziem rzadkich.

6) Pewien niedosyt budzi brak analizy porównawczej w odniesieniu do wymienionych w podrozdziale 2.8.3 technik wytwarzania powłok ceramicznych na odpowiednich podłożach, choćby w formie tabelarycznego zestawienia ujmującego najważniejsze ich wady i zalety.

7) Z uwagi na stosowanie w pracy techniki osadzania elektroforetycznego warto byłoby omówić pokrótce zagadnienie wpływu warunków osadzania na jakość uzyskiwanych powłok. Ponadto dane zawarte w tabeli 6 nie zostały odpowiednio skomentowane w tekście pracy.

8) Przydałaby się krótka wzmianka na temat procesów korozyjnych stalowych interkonektorów zachodzących w warunkach podwójnej atmosfery reakcyjnej, składającej się

z powietrza i/lub mieszaniny  $H_2/H_2O$ , gdyż proces korozji wysokochromowej stali ferrytycznej po obu jej stronach przebiega inaczej niż w przypadku pojedynczych atmosfer.

Oceniając całościowo część studialną rozprawy należy podkreślić, że sposób, w jaki Doktorant ją opracował, świadczy o Jego dużej umiejętności krytycznego spojrzenia na dotychczasowe dane literaturowe. W ocenie recenzenta opracowanie literaturowe zawiera wszystkie niezbędne informacje do tego, by w sposób przejrzysty umiejscowić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy w zakresie badań nad funkcjonalnymi układami warstwowymi stal/powłoka ceramiczne.

### **Ocena części doświadczalnej**

Część doświadczalną Autor rozpoczął od opisu składników materiałowych użytych do wytworzenia różnych rodzajów powłok spinelowych na podłożu stalowym. Jak wynika z informacji przedstawionej w podrozdziale 5.1, podstawowym materiałem bazowym użytym do otrzymywania powłok były komercyjnie dostępne proszki spinelu manganowo-kobaltowego z firmy Kceracell o składzie nominalnym  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$  (MC11) i  $MnCo_2O_4$  (MC12). Ponadto Autor wykorzystał w tym celu także dwa rodzaje proszków spinelowych zawierających miedź w miejsce kobaltu. Pierwszy ze spineli manganowo-miedziowych o składzie  $CuMn_2O_4$  (CM2) pochodził z firmy Fiaxell, zaś drugi w wersji domieszkowanej żelazem  $CuMn_{1,9}Fe_{0,1}O_4$  (CMF) został zakupiony w firmie Kcercell. Zestaw odczynników, niezbędnych do przygotowania zawiesin ceramicznych, a także umożliwiających kontrolę ich parametrów reologicznych, stanowiło sześć różnych rozpuszczalników organicznych, krystaliczny jod, dodatki organiczne w postaci polielektrolitu kationowego, spoiwo PVB oraz plastyfikator. W charakterze podłoża stalowego Doktorant zastosował wysokochromową stal ferrytyczną gatunku Crofer 22 APU produkowaną przez niemiecki koncern Thyssen Krupp VDM GmbH.

W kolejnym podrozdziale 5.2 Autor szczegółowo opisał procedury związane z przygotowaniem zawiesin, nanoszeniem powłok przy użyciu metody EPD i oraz zastosowaną obróbką termiczną. W tym fragmencie pracy znalazł się także wyczerpujący opis szerokiej gamy metod badawczych, pozwalających na przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki proszków, zawiesin oraz układów warstwowych stal/powłoka pod kątem ich reologii, składu fazowego i chemicznego, morfologii oraz właściwości elektrycznych i elektrochemicznych. W sposób prawidłowy dokonany został także dobór ilustracji i wzorów fizycznych odnoszących się do poszczególnych technik badawczych.

Autor przy użyciu SEM przeprowadził badania morfologiczne proszku MC11 w stanie dostawy oraz poddanego rozdrabnianiu w młynie planetarnym "na mokro" w środowisku

izopropanolu przez 2, 4 i 18 godz. Określił następnie wielkość ziaren w tych proszkach wykorzystując technikę DLS. Na podstawie tych badań wytworzonych zostało łącznie 6 kompozycji wielomodalnych. Doktorant, opierając się na wynikach badań porowatości powłok wytworzonych na bazie w/w kompozycji, wytypował do dalszych badań dwie mieszaniny proszków, które pozwalały na uzyskanie praktycznie gęstych i zwartych powłok ceramicznych. Są to mieszaniny dwuskładnikowe, oznaczone jako MX1:1 oraz MX1:2, w których stosunek wagowy frakcji proszku MC11 niemodyfikowanego do frakcji proszku MC11 mielonego przez 18 godz. wynosił, odpowiednio 1:1 oraz 1:2.

W kolejnym etapie swojej pracy Doktorant skupił się na opracowaniu receptury zawiesin ceramicznych niezbędnych do przeprowadzenia procesu osadzania elektroforetycznego na podłożu stalowym. Zawiesiny takie powinny charakteryzować się wysoką stabilnością i niską podatnością na sedymentację cząstek stałych. Na podstawie szeregu starannie zaplanowanych badań, które między innymi obejmowały: wyznaczenie potencjału zeta oraz pH przygotowanych zawiesin, pomiary lepkości dynamicznej wybranych rozpuszczalników oraz ocenę lepkości zestawu zawiesin komponowanych na bazie dwuskładnikowych rozpuszczalników z dodatkiem jodu oraz polielektrolitu KD2, Doktorant opracował przepis na zawiesinę, która oprócz odpowiednich parametrów reologicznych, spełniała także warunek stabilności w czasie. Wysoka stabilność zawiesiny oraz wysoki udział objętościowy fazy spinelowej w stosunku do nośnika organicznego, ulegającego spalaniu podczas obróbki termicznej, są niezmiernie ważne w przypadku osadzania powłok na pełnowymiarowych elementach stalowych stosowanych w konstrukcji stosu ogniów typu SOFC. Dokumentacja z wykonanych badań została przedstawiona w pracy w sposób staranny, co dobrze świadczy o opanowaniu warsztatu naukowego przez Doktoranta. Warto nadmienić, że wyniki tychże badań zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Ceramics International* (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.074>). Finalnym etapem tej części pracy było przeprowadzenie testów osadzania powłok metodą EPD na podłożu stalowym. Dokonana została ocena funkcjonalności dwóch opracowanych przez Doktoranta zestawów zawiesin z dodatkami jodu i KD2, które bazowały na dwuskładnikowych rozpuszczalnikach typu terpineol:izopropanol oraz terpineol:etanol, w stosunku objętościowym 1:1. W opracowanej recepturze zwraca uwagę nowatorskie podejście w kwestii wykorzystania terpineolu do przygotowania w/w zawiesin. Testy te bezspornie dowiodły, że jest możliwe wytworzenie powłok cechujących się jednolitą gęstością w całym przekroju oraz bardzo dobrą przyczepnością do podłoża, o czym świadczą wyniki obserwacji mikroskopowych tych powłok zamieszczone w podrozdziale 5.3.8.

Z oczywistych względów Autor zdecydował się także zamieścić w pracy wyniki obserwacji morfologicznych w połączeniu z analizą termiczną (TG/DTA) próbek stalowych poddanych kontrolowanemu procesowi utleniania wstępnego, który to zabieg jest szczególnie pożądany w odniesieniu do pełnowymiarowych elementów stalowych. Cenny dodatek do pracy doktorskiej stanowił monitoring temperaturowych przemian fizykochemicznych zachodzących w proszku MC11 niemodyfikowanym uzyskany przed i po zabiegu spiekania z wykorzystaniem technik TG/DTA, które *de facto* potwierdziły ich wysoką stabilność termiczną w warunkach przewidywanej pracy stosu ogniwo paliwowych SOFC.

Niezmiernie ważnym spostrzeżeniem wpływającym z badań rentgenograficznych dla szeregu badanych w pracy proszków przed i po procesie ich spiekania oraz próbek po długoczasowych testach ASR, jest fakt występowania pożądanej odmiany regularnej spinelu o składzie  $MnCo_2O_4$  jako dominującej w składzie fazowym.

W kolejnym kroku Doktorant skoncentrował swoją uwagę na ocenie wytworzonych przez siebie układów warstwowych stal/powłoka pod kątem ich budowy morfologicznej i analizy składu chemicznego. Z obserwacji mikroskopowych uzyskanych z powierzchni oraz na poprzecznych zglądach metalograficznych układów warstwowych, zarówno przed i po procesie ich dwuetapowej obróbki termicznej, jednoznacznie wynikało, że sposób przygotowania wyjściowego materiału proszkowego MC11 wpływa w istotny sposób na budowę i strukturę powłok ochronno-przewodzących. Otóż w przypadku, gdy do przygotowania powłok użyty został niemodyfikowany proszek MC11, bądź proszek poddany mieleniu przez okres 2 i 4 godz., uzyskano w miarę jednorodne powłoki na całym ich przekroju lecz o niezadowalającej porowatości, sięgającej nawet 10%. Z kolei wydłużenie czasu mielenia do 18 godz., co skutkowało rozdrobnieniem ziaren proszku MC11 do rozmiarów submikronowych, sprawiło, że uzyskane powłoki cechowały się znacznie lepszą zwartością, ale posiadały spękania. Analogiczny efekt zaobserwowano dla proszku CMF. Problem został zażegnany, gdy Doktorant opracował specjalny zestaw dwuskładnikowych mieszanin typu MX1:1 i MX1:2. Najniższy poziom porowatości, wynoszący zaledwie 1,5%, odnotowano dla powłoki komponowanej na bazie mieszaniny proszku MX1:2 po procesie ich dwuetapowej obróbki termicznej, obejmującej etap redukcji w atmosferze  $N_2/H_2$  przez 1 godz. w  $900^\circ C$  oraz etap utleniania w tej samej temperaturze przez 2 godz. w powietrzu. Szczegółowe dane na temat ustalonego przez Doktoranta procesu obróbki termicznej powłok wytworzonych metodą EPD zostały podane w podrozdziale 5.2.8.

Obserwacje mikroskopowe wykonane na przekrojach poprzecznych układów warstwowych stal/powłoka przy użyciu zaawansowanej techniki FIB/SEM wyraźnie wskazały,

że poddane dwuetapowej obróbce termicznej powłoki spinelowe skomponowane na bazie modyfikowanych granulometrycznie proszków MC11, chociaż wykazywały niewielką porowatość zamkniętą, były na całym swoim przekroju zwarte i wykazywały dobrą przyczepność do stalowego podłoża. Przeprowadzone punktowe, linowe i powierzchniowe analizy EDS rozkładu pierwiastków Fe, Mn, Cr i Co w wybranych mikroobszarach na zglądach metalograficznych wskazują na równomierne rozmieszczenie manganu i kobaltu w obrębie powłoki ceramicznej oraz chromu i manganu w obszarze granicy rozdziału stal-powłoka, co wskazuje na obecność w tym obszarze reakcyjnej warstwy pośredniej wzbogaconej w chrom. Ważnym wnioskiem wypływającym z tych badań jest praktyczny brak obecności chromu w powłoce ceramicznej oraz w jej zewnętrznej części graniczącej z fazą gazową. Świadczy to o ochronnych właściwościach opracowanej powłoki, która skutecznie chroni stal przed negatywnymi skutkami parowania lotnych związków chromu. Powyższe informacje zachowują ważność także w odniesieniu do badanych układów warstwowych, które poddawano długoczasowym testom ASR przez okres 1000 godz. w specjalnie do tego celu przygotowanym układzie kanapkowym. Układ taki składał się z dwóch stalowych podłoży pokrytych powłokami, pomiędzy którymi znajdowała się warstwa kontaktowa LSCF, co było podyktowane specyfiką stanowiska badawczego służącego do pomiarów rezystancji elektrycznej badanych próbek. W tym przypadku stwierdzono znikomo mały poziom zawartości chromu nie tylko w powłoce, lecz także w sąsiadującej z nią warstwie kontaktowej LSCF.

W celu określenia właściwości elektrycznych i oceny przydatności opracowanej technologii wytwarzania zmodyfikowanych układów warstwowych stal/powłoka do konstrukcji stalowych interkonektorów do ogniw typu SOFC przeprowadzono pomiary rezystancji elektrycznej w funkcji temperatury oraz czasu ekspozycji. Na podstawie wyników krótkoczasowych pomiarów rezystancji elektrycznej badanych próbek, przeprowadzonych w zakresie temperatur  $650\div 750^{\circ}\text{C}$  w powietrzu, Doktorant wykazał, że poziom powierzchniowej rezystancji elektrycznej ASR badanych układów warstwowych mieści się w zakresie  $0,02\div 0,005\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  i tym samym plasuje się znacznie poniżej dopuszczalnego dla interkonektorów poziomu wynoszącego  $0,1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Potwierdzeniem stabilności termochemicznej opracowanych powłok ceramicznych były wyniki długoczasowych pomiarów rezystancji elektrycznej przeprowadzone dla serii układów warstwowych w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez 1000 godz. w powietrzu. Z danych tych Doktorant wywnioskował, że opracowane układy warstwowe wyróżniają się bardzo niskim stopniem degradacji,

albowiem dla najlepszych powłok ochronno-przewodzących poziom ten nie przekraczał około  $11 \Omega \cdot \text{cm}^2$  po 1000 godz. ekspozycji w warunkach pracy ogniw SOFC.

Kompleksowe badania właściwości fizykochemicznych układów warstwowych stal/powłoka pozwoliły Doktorantowi zdobyć doświadczenie i niezbędną wiedzę, co pozwoliło Mu następnie opracować procedury technologiczne umożliwiające przygotowanie powłok o kontrolowanej mikrostrukturze dla pełnowymiarowych elementów stosu ogniw paliwowych SOFC. Dzięki umiejętnemu zaadaptowaniu wcześniej opracowanych procedur technologicznych związanych z optymalizacją procesu przygotowania zawiesin i nanoszenia powłok ceramicznych, udało Mu się, na stanowisku własnej konstrukcji, nanieść morfologicznie jednorodne powłoki spinelowe na elementach stalowych o powierzchni przekraczającej  $150 \text{ cm}^2$ . Weryfikacja przydatności opracowanych w pracy doktorskiej pełnowymiarowych układów warstwowych w stosie ogniw paliwowych SOFC, który opracowano w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym, zakończyła się pełnym sukcesem. Powtarzalna praca ogniw w całym zakresie obciążenia prądowego wskazuje na słusznie przyjętą koncepcję badań, polegającą na mikrostrukturalnej modyfikacji powłok w powiązaniu z wykorzystaniem techniki osadzania elektroforetycznego EPD. Tego nie można jednoznacznie stwierdzić w przypadku wykorzystania techniki malowania do nanoszenia powłok spinelowych na pełnowymiarowe podłoża stalowe, gdyż konstruowane w oparciu o te elementy ogniwa nie uzyskiwały zadowalających osiągnięć elektrochemicznych.

Po obszernej, liczącej 4 strony dyskusji wyników badań, Autor sformułował wnioski, będące zarazem podsumowaniem najważniejszych osiągnięć swojej pracy. Zdaniem Recenzenta są one sformułowane prawidłowo i wyczerpują wszystkie interesujące rezultaty osiągnięte w rozprawie doktorskiej.

Po uważnej analizie części doświadczalnej wraz z podsumowaniem i wnioskami, recenzent czuje się zobligowany do poruszenia kilku kwestii polemicznych i sformułowania szeregu pytań, do których Doktorant będzie miał możliwość ustosunkować się podczas publicznej obrony:

1) Autor w podrozdziale 5.1.3 podaje informację, że grubość wysokochromowej stali ferrytycznej gatunku Crofer 22 APU użytej w badaniach mieściła się w przedziale od 0,1 do 1 mm. Wobec powyższego pojawia pytanie, czy Autor projektując swoje eksperymenty utleniania brał pod uwagę fakt, że szybkość procesu korozji może zależeć także od grubości użytej próbki stali, jak wykazali to w swoich pracach Huczkowski i wsp. (np. <https://doi.org/10.1002/maco.200303798>).

2) W odniesieniu do powłok ceramicznych naniesionych na podłoże stalowe, których typowa grubość wynosi ok. 20  $\mu\text{m}$ , Autor nagminnie używa w pracy określenia cienkie warstwy. Określenie to zarezerwowane jest dla struktur o grubościach nanometrycznych, natomiast badane w pracy powłoki ceramiczne właściwiej będzie zakwalifikować do struktur grubowarstwowych.

3) Zamiast określenia *pomiary ASR* należy stosować określenie *pomiary rezystancji elektrycznej*, gdyż dopiero na ich podstawie wyliczana jest wartość ASR.

4) Rys. 33 - brak wyjaśnienia znaczenia numeracji podanej na elementach jednostki stosu wykorzystywanego w pomiarach elektrochemicznych.

5) W dwóch miejscach w tekście w podrozdziale 5.3.7 Autor sugeruje, że wykryte w próbce fazy spinelowe o składzie  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  utożsamiane są z fazą regularną, podczas gdy jest to faza tetragonalna. Podobnie jest w przypadku spinelu o składzie  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ , w którym występuje mieszanina faz regularnej i tetragonalnej, a nie jak uważa Autor wyłącznie faza regularna.

6) Autor na podstawie wyników liniowej analizy składu chemicznego EDS starał się potwierdzić brak występowania dyfuzji chromu przez powłokę. Jednakże pełna weryfikacja wykluczenia obecności chromu mogłaby zostać potwierdzona na podstawie analizy EDS map rozkładu pierwiastka Cr przeprowadzonego na powierzchni badanej powłoki, biorąc pod uwagę ograniczony zasięg badanego mikroobszaru próbki prowadzonej przy użyciu liniowej analizy EDS.

7) Widma linii  $\text{Cr}_{K\alpha}$  i  $\text{La}_{L\beta}$  częściowo nakładają się na siebie, co nie pozwala na dokładne określenie zawartości chromu w warstwie kontaktowej LSCF za pomocą liniowej analizy EDS. Wyjściem z sytuacji byłoby zastosowanie dodatkowego parametru, w postaci względnego stosunku intensywności linii, który można wykorzystać do określenia zmian stężenia chromu w analizowanych warstwach kontaktowych i tym samym w sposób ilościowy oznaczyć w nich udział zaadsorbowanego chromu (np. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.256>)

8) Szkoda, że na podstawie danych zawartych na Rys. 71 i 72 Autor nie określił energii aktywacji mechanizmu hoppingowego nośników ładunku i tym samym nie ustalił charakteru przewodnictwa elektrycznego układu warstwowego stal/powłoka.

9) Autor w swojej pracy wielokrotnie nadmieniał, że powłoki ceramiczne jakie opracował, należy zakwalifikować do powłok ochronno-przewodzących. Recenzent podziela tę opinię, ale jedynie w stosunku do drugiego członu tego określenia. Co do pierwszego członu można mieć wątpliwości, gdyż w pracy nie zamieszczono pomiarów kinetyki utleniania

układów warstwowych, w oparciu o które można byłoby ocenić zdolność powłoki do absorpcji par chromu, a także odporność korozyjną badanego układu warstwowego.

10) Czy Autor natknął się na trudności z uzyskaniem odpowiedniego wysokiego zagęszczenia materiału powłokowego w miejscach wklęsłych i wypukłych pofalowanej powierzchni interkonektora? Zauważyć należy, że proces utleniania spinelu w takich miejscach zachodzi zgoła inaczej niż na próbkach płaskich?

## **Podsumowanie**

Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska wywarła na mnie pozytywne wrażenie z dwóch zasadniczych powodów. Po pierwsze, jej tematyka jest niezwykle aktualna z uwagi na zawarty w niej wybitnie technologiczny aspekt, który w niedalekiej przyszłości może zaowocować wdrożeniem zaproponowanych w pracy rozwiązań. Po drugie, Doktorant potraktował opracowywane zagadnienie w sposób kompleksowy, gdyż rozpoczął od optymalizacji składu ziarnowego proszków, których efektywne użycie wymagało opracowania unikalnych receptur odpowiednich zawiesin ceramicznych pozwalających na wytworzenie metodą elektroforetycznego osadzania zwartych powłok na podłożu stalowym. Uzyskane po zaprogramowanej obróbce termicznej trwałe powłoki zostały scharakteryzowane przy użyciu adekwatnych metod badawczych. Finalnym zwieńczeniem tych badań było opracowanie technologii wytwarzania układów warstwowych stal/powłoka, do których użyte zostały pełnowymiarowe podłoża stalowe o wyprofilowanej geometrii, które *de facto* zostały przetestowane w pracującym ogniwie paliwowym SOFC. Wobec powyższego stwierdzam, że wszystkie założone cele pracy doktorskiej zostały zrealizowane.

W opinii recenzenta praca doktorska napisana została poprawnie pod względem językowym, a jej strona edytorska i graficzna nie budzą zastrzeżeń. Znalezione błędy redakcyjne uznać należy za marginalne.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Leszka Ajdysa jest oryginalnym opracowaniem naukowym zawierającym wiele elementów nowości. Zamieszczone powyżej uwagi mają charakter polemiczny i nie umniejszają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Obszerny materiał eksperymentalny uzyskany w toku badań poddany został przez Autora wnikliwej analizie, na podstawie której sformułowane zostały wnioski końcowe. Metodyka badawcza została dobrana poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje, że Doktorant sprawnie porusza się w swojej tematyce. Warto podkreślić, że Doktorant realizując część eksperymentalną pracy wykazał się zarówno umiejętnościami technologa, jak i zdolnościami chemika i fizyka



eksperymentatora biegle posługującego się różnymi technikami doświadczalnymi z pogranicza inżynierii materiałowej, chemii i fizyki.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra inż. Leszka Przemysława Ajdysa, pt. "*Formowanie cienkich warstw spinelowych na elementach stalowych do zastosowań w stosach stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC)*", spełnia wymogi prawne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.