

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Leszka Przemysława Ajdys pt:

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

1. Ocena wiedzy ogólnej doktoranta

Przedmiotem pracy doktorskiej są badania nad elementem tlenkowego ogniwa paliwowego (SOFC) pracującego w średnim zakresie temperatury 600-700° C. Pojedyncze ogniwo elektrochemiczne składa się z dwóch elektrod przedzielonych elektrolitem, w którym następuje transport jonów, tlenowych w przypadku ogniw tlenkowych/ceramicznych. Na elektrodach zachodzą reakcje z udziałem gazów; redukcji (katoda) bądź utleniania (anoda) i ładunku elektrycznego. Pojedyncze ogniwa są łączone w wieloelementowe stosy, co oznacza konieczność wprowadzenia dodatkowych elementów konstrukcyjnych i uszczelniających. Wobec różnych funkcji, które mają spełniać składniki stosu wymagane są zróżnicowane właściwości materiałów: katoda musi być porowata dla absorpcji tlenu/powietrza, mieć właściwości katalityczne dla jonizacji tlenu oraz mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe. Elektrolit musi być przewodnikiem jonowym (transport jonów tlenu) oraz izolatorem dla przewodnictwa elektronowego, materiałem gęstym/bezporowatym dla izolacji gazów reakcyjnych. Z kolei anoda musi być porowata, wykazywać dobre mieszane przewodnictwo elektronowe i jonowe do zapewnienia reakcji utleniania gazowego wodoru i transportu elektronów. Elementy konstrukcyjne (interkonektory, separatory) muszą posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne, wytrzymałościowe, odporność na korozję w żądanym zakresie temperatury pracy oraz przewodnictwo elektronowe. Te wszystkie materiały współpracują ze sobą w bezpośrednim kontakcie w podwyższonej temperaturze, a zatem kluczowe staje się zabezpieczenie stali przed reakcją korozyjną z ceramiką katody i anody. Zadaniem doktoranta było opracowanie technologii nakładania warstwy ochronnej interkonektora stykającego się z katodą, czyli elektrodą powietrzną. Doktorant musiał się zapoznać z właściwościami materiałów kontaktowych pracujących w tym

skomplikowanym systemie, aby móc zaprojektować warunki testów i oceny wyników. Wykazał w tym zakresie wystarczającą wiedzę i umiejętności.

Drugim obszarem szczegółowej wiedzy, którą wykazał się Doktorant była technologia przygotowania stabilnych zawieszin submikrometrycznych proszków w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie nanoszenie warstw wybranego materiału na stalowe próbki metodą elektroforezy. W pracy zaprezentowano szczegółowy opis zachowania się układów zdyspergowanych ciała stałego (proszku ceramicznego) w cieczy. Wymagało to od Autora szczegółowej wiedzy i nabycia praktyki w zakresie zjawisk zachodzących na powierzchni ciała stałego w kontakcie z cieczami, w tym cieczami organicznymi. Dobrze uzasadniona została rezygnacja z wody jako cieczy dyspergującej.

Kolejny obszar wiedzy, którą zaprezentował w pracy mgr inż. L.P. Ajdys, to charakterystyka badanych materiałów w zakresie właściwości zawieszin, mikrostruktury surowych i spiekanych próbek, składu chemicznego i fazowego, a także właściwości elektrycznych (powierzchniowa oporność właściwa). Interpretacja wyników jest poprawna. Należy też podkreślić racjonalne podejście Autora do etapów przeskalowania wielkości pokrywanych elementów stalowych od 0,7 cm² badanych próbek do powierzchni 150 cm² właściwego interkonektora. Podsumowując, należy stwierdzić, że Autor wykazał się wystarczającą wiedzą w bardzo szerokim zakresie materiałów, technologii oraz metod charakteryzacji otrzymanych próbek.

2. Ocena umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Praca jako doktorat wdrożeniowy została bardzo starannie zaplanowana i wykonana w porozumieniu z zapotrzebowaniem Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Monografia liczy 190 stron, łącznie ze spisem literatury, obejmującym 192 pozycje. Podzielona została według klasycznego układu: wstęp literaturowy, teza i cel pracy, materiały i metodologia, wyniki badań i dyskusja oraz wnioski.

Część literaturowa zawiera satysfakcjonujący opis działania ogniwa paliwowego, zjawisk fizykochemicznych i stosowanych materiałów, z uwzględnieniem najnowszych badań, do roku 2022. Cel naukowy i wdrożeniowy pracy sformułowano bardzo szczegółowo, natomiast tezy pracy można było przedstawić w formie bardziej ogólnej sprowadzając ją do efektu jednolitej, powtarzalnej mikrostruktury warstwy na ostateczne właściwości ochronne interkonektora w środowisku pracy. Założono, że poprawę mikrostruktury można osiągnąć przez kontrolę uziarnienia materiału wyjściowego, co realizowano przez mielenie

wysokoenergetyczne proszków dostępnych na rynku i odpowiedni dobór frakcji ziarnowych.

Bardzo wartościowym elementem pracy jest rozdział poświęcony nanoszeniu warstwy ochronnej na elementy stalowe, zwane w pracy „kuponami”. O ile ogólne zasady otrzymywania stabilnej zawiesiny proszku i nanoszenie warstwy metodą elektroforezy są znane, to dla danego materiału wymagają szczegółowych eksperymentów i preferują proszki o wąskim rozkładzie ziarnowym. Autor pracy musiał rozwiązać problem konieczności stosowania proszku o wielomodalnym rozkładzie ziarnowym, który zgodnie z założoną tezą mógł zapewnić lepsze upakowanie cząstek proszku w osadzonej warstwie. Oznaczało to konieczność inżynierskiego podejścia do pogodzenia przeciwstawnych procesów: dużej mobilności cząstek w zawiesinie w kontrze do dużej lepkości zapobiegającej sedymentacji. Dodatkowo rozkład prędkości cząstek w elektroforezie zależy od krzywej rozkładu wielkości cząstek. Rozwiązanie wymagało więc analizy właściwości rozpuszczalników i eksperymentowania z mieszaniną cieczy o różnej lepkości korygowanej przez dodatek polielektrolitu/upłynniacza. Wyniki badań mikroskopowych powierzchni jak i przekrojów otrzymanych warstw potwierdzają skuteczność rozwiązania, a stabilność zawiesiny okazała się wystarczająca do pokrycia realnej powierzchni interkonektora (rys.78-80). Tę część pracy można uznać za technologiczne know-how.

Warty uwagi jest pomysł prowadzenia procesu spiekania powłok na małych próbkach (kilka cm^2) z uwzględnieniem *a priori* naprężeń spiekania występujących na większych powierzchniach rzędu 150 cm^2 , co pozwoliło na dość szybkie przeskalowanie procesu względem spiekania próbek o różnym kształcie i wielkości.

Otrzymane powłoki badano szczegółowo pod względem mikrostruktury, a właściwości powierzchniowej oporności właściwej (ASR) badano na pakietach składających się z 2 warstw powłok ochronnych na próbkach stalowych przegrodzonych warstwą kontaktową w krótko i długoterminowych testach. Wykazano w ten sposób przewagę opracowanej technologii w zakresie ograniczenia dyfuzji chromu ze stali do warstwy ochronnej. Bardzo interesujące są starannie wykonane mikrofotografie stref kontaktowych dokumentujące przewagę opracowanej technologii.

Pracę kończy otrzymanie powłok na pełnowymiarowych stalowych elementach stosu metodą elektroforezy oraz przez malowanie wałkiem i zbudowanie stosu składającego się z 7 ogniw. Krzywe prądowo napięciowe (rys.81) potwierdziły poprawną pracę układu, przy czym ogniwa z powłokami naniesionymi metodą EPD

wykazały przewagę nad porównywalnymi ogniwami w badanym zakresie i charakteryzowały się dużo większą stabilnością pracy.

Chciałabym podkreślić niezwykle staranne i szczegółowe opisanie metodologii badań. Jest to zwłaszcza istotne przy opisie badań wykonywanych na różnych postaciach próbek, powstałych na kolejnych etapach procesu technologicznego.

Lektura pracy nasunęła mi jednak pewne uwagi krytyczne/dyskusyjne w zakresie prezentacji wyników. W szczególności wydaje mi się, że zastosowany układ pracy, gdzie wyniki badań są przedstawiane i komentowane w zależności od rodzaju badań, a nie dla danego etapu technologicznego, czyli postaci materiału (proszki, zawiesziny, powłoki surowe, spiekane, pakiety, stopy) nie jest dobrym rozwiązaniem. Wprowadza bowiem pewien zamęt u czytelnika i dezorientację, o którym rodzaju próbek jest mowa. Szczególnie dotyczy to tego samego rodzaju badań, np. składu fazowego (str.108-109), czy badań mikroskopowych na różnych próbkach. Jednocześnie wybrany układ pracy zaburza historię rozwoju osiągniętej technologii i nie podkreśla przyczyn eliminacji pewnych próbek czy procesów.

Uwagi szczegółowe:

- co oznacza pojęcie „teoretyczny rozkład wielkości cząstek” rys.38, str.92
- w Tablicy 5 (s.43) wstawiłabym współczynnik rozszerzalności termicznej α dla ferrytycznej stali żaroodpornej celem porównania z używanymi materiałami ceramicznymi
- tekst na str.120 nie odpowiada podpisowi na rys. 55
- str.132 i komentarz do rys. 64: sformułowanie „lepsza adhezja” jest mało precyzyjne, bo adhezja nie była badana
- str. 142 „wpływ zmiany wielkości cząstek proszku na oporność (ASR) jest widoczny” jest pewnym uproszczeniem, bo badane były powłoki, a nie proszek
- str. 144, rys. 73 jest niezgodność tekstu z opisem rysunku. Prawdopodobnie zamiast „Mimo wyższej oporności materiału MX1:1.....” powinno być „niższej”
- str. co oznacza sformułowanie „selektywne nanoszenie powłok”
- zdarzają się pomyłone numery rysunków w porównaniu z tekstem, np. 29-31, rys.47 i odniesienie na str.149
- wniosek 1 (s.160) użycie sformułowania „cienkie powłoki” jest dyskusyjne

- powtórzenia tych samych informacji nie sprawiają dobrego wrażenia na czytelniku

Podsumowując, Autor wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w stopniu bardzo dobrym, a przytoczone uwagi mają jedynie charakter porządkujący opis pracy.

3. Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego/zastosowania wyników w sferze gospodarczej

Tematyka recenzowanej pracy jest niezwykle aktualna, ponieważ wpisuje się w działania nad rozwojem niskoemisyjnych sposobów wytwarzania energii w skali globalnej poprzez rozwój technologii wodorowych. Szczególną rolę pełnią tu stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne, które pozwalają zarówno na magazynowanie energii elektrycznej jak i pracę w trybie ogniwa paliwowego z wydajnością do 90% i czasem pracy prognozowanym do 40 000 godzin. W ostatnich latach zbudowano w Polsce pierwsze instalacje tego typu w Elblągu (projekt HYDROGIN) i Jaśle (VETNI), ale wymagają one dalszych badań nad poprawą efektywności działania przez zwiększenie niezawodności i wydłużenie czasu eksploatacji. Przedmiotowa praca poświęcona jest badaniom nad ograniczeniem efektów korozji wysokotemperaturowej stalowych interkonektorów i separatorów na przykładzie konstrukcji stosu ogniw elektrochemicznych opracowanych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym. Pracę oparto na znanej konstrukcji stosu i dotychczas użytkowanych materiałów. Nowatorskie podejście do problemu polegało na uznaniu, że poprawa efektywności powłoki ochronnej może nastąpić tylko w przypadku maksymalizacji upakowania cząstek proszku w powłoce, co będzie kontrolowane przez powtarzalność wyników na kolejnych etapach rozwoju procesu technologicznego. Cały program badań został ułożony pod kątem rygorystycznego sprawdzania powtarzalności wyników stosując subtelne i wszechstronne metody charakteryzacji produktu na każdym etapie procesu technologicznego i eliminacji „słabych punktów”.

Opracowana technologia nanoszenia warstw ochronnych na elementy stosu stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych o złożonej geometrii jest oryginalna w zakresie kontroli uziarnienia wyjściowych materiałów, sporządzania stabilnych zawieszin do elektroforetycznego nanoszenia powłok na stalowe elementy o złożonym kształcie i spiekania do uzyskania gęstej warstwy ochronnej. Skuteczność działania warstwy ochronnej została potwierdzona w krótko i długotrwałych testach pracy stosu, przy czym wykazano wyższość technologii elektroforetycznej w porównaniu do dotychczas stosowanej metody malowania wałkiem. Opracowana technologia jest gotowa do wdrożenia na wykonanym w

ramach pracy stanowisku do elektroforetycznego nanoszenia powłok. Szczegóły technologii nie zostały ujawnione ze względu na ochronę tajemnicy przedsiębiorstwa, ale przedstawione wyniki nie budzą wątpliwości co do rzeczywistych efektów technologii.

Zatem można postawić wniosek, że oceniana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań w sferze gospodarczej.

4. Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że praca doktorska mgr inż. Leszka Przemysława Ajdysa w pełni spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.

Katowice, 25.11.2024