

POLITECHNIKA GDAŃSKA  
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ  
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

Wpłynęło dnia 24.04.2016  
L.dz. 24/R016  
Podpis TM



Kraków, 2026-04-17

Prof. dr hab. inż. Tomasz Moskalewicz

## RECENZJA

### rozprawy doktorskiej Pana Omid Ekhlasiogouei pt. "Electrophoretic deposition of protective coatings for high temperature applications of steel interconnects"

#### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska została przygotowana w Politechnice Gdańskiej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, w Katedrze Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych pod kierunkiem dr hab. inż. Sebastiana Molina, prof. PG. Przedmiotem rozprawy jest osadzanie elektroforetyczne powłok ochronno-przewodzących na podłożach stali nierdzewnej ferrytycznej w aspekcie zastosowań na interkonektory w stosach ogniów tlenkowych. Ogniwa paliwowe stanowią ekologiczne urządzenia do konwersji energii. Ich zaletą jest duża wydajność i ograniczenie emisji zanieczyszczeń do środowiska naturalnego. Wynika ona z bezpośredniego przekształcania energii chemicznej na energię elektryczną i ciepłą w wyniku reakcji elektrochemicznej zachodzącej pomiędzy paliwem, a utleniaczem za pośrednictwem elektrody i elektrolitu przewodzącego jony. Decydującą rolę w stosach tlenkowych ogniów spełnia interkonektor metalowy, który może być wykonywany ze stali nierdzewnej ferrytycznej. Zapewnia on połączenia elektryczne pomiędzy komórkami w stosie ogniwa, powoduje gazoszczelne rozdzielanie komory katodowej od anodowej, a także spełnia funkcję elementów nośnych całego ogniwa. Ze względu na trudne warunki pracy interkonektory ze stali nierdzewnej podlegają różnym problemom eksploatacyjnym, takim jak utlenianie powierzchni i zmniejszenie przewodności elektrycznej. Z tego względu tlenkowe powłoki ochronno-przewodzące, mogące poprawić właściwości takich interkonektorów poprzez zmniejszenie szybkości utleniania ich powierzchni oraz ograniczanie dyfuzji chromu i tlenu, są aktualnym przedmiotem badań realizowanych w licznych instytucjach naukowych. Materiały powłokowe powinny wykazywać dużą przewodność elektryczną, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz stanowić barierę przeciwko dyfuzji chromu i tlenu. Ponadto powłoki powinny mieć dużą adhezję do stalowego podłoża. Z powyższych

względów opracowanie takich powłok wciąż stanowi wyzwanie naukowe we współczesnej inżynierii materiałowej.

Temat rozprawy doktorskiej wpisuje się bardzo dobrze w nurt nowatorskich badań światowych nad opracowaniem powłok ochronno-przewodzących dla interkonektorów stalowych spełniających funkcję połączeń elektrycznych pomiędzy poszczególnymi ogniwami w stosach. W ostatnich latach badania nad takimi powłokami dla interkonektorów stalowych koncentrują się na uzyskaniu powłok o osnowie spinelu manganianu kobaltu. Słabą właściwością tego materiału jest mała podatność do spiekania, która często powoduje otrzymanie powłok o małej gęstości, która z kolei sprzyja szybkiemu zmniejszeniu właściwości ochronno-przewodzących powłoki. Dlatego w dalszym ciągu poszukuje się rozwiązań prowadzących do uzyskania powłok o strukturze spinelu i dużej gęstości. Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań są oryginalne. Doktorant zastosował liczne metody badawcze, w tym wytworzył jednowarstwowe, dwuwarstwowe i hybrydowe powłoki z tlenków o strukturze spinelu  $MnCo_2O_4$  (Mn-Co) i  $Mn_{1,7}CuFe_{0,3}O_4$  (Mn-Cu-Fe) metodą osadzania elektroforetycznego, scharakteryzował morfologię powierzchni, mikrostrukturę i skład fazowy powłok, ocenił jakość powłok, ich makroskopową jednorodność, wykonał badania zagęszczania spieczonych powłok w procesie utleniania, a także w procesie redukcji poprzedzającym utlenianie oraz zbadał dyfuzję chromu z podłoża do powłoki hybrydowej Mn-Co:Mn-Cu-Fe.

Problem badawczy podjęty w rozprawie doktorskiej wpisuje się jednocześnie w zakres wieloletnich badań nad materiałami na ogniwa paliwowe realizowanych w Katedrze Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki PG pod kierownictwem promotora rozprawy doktorskiej dr hab. inż. Sebastiana Molina. Należy podkreślić także współpracę naukową z prof. Federico Smeacetto z Politecnico di Torino.

## 2. Szczegółowa charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska stanowi przewodnik po trzech artykułach w ramach jednotematycznego cyklu publikacji naukowych. Jest podzielona na kilka rozdziałów. Można wyróżnić streszczenie w języku angielskim i polskim, część dotyczącą przeglądu literatury (Rozdział 1 – Wprowadzenie, podrozdziały 1.1-1.8) zakończoną przedstawieniem celu pracy, hipotez, i nowatorskości badań (rozdział 2) oraz część badań własnych (rozdział 3) obejmujących wyniki badań stanowiące krótkie wprowadzanie do każdej pracy badawczej – publikacje 3.1-3.3, treść artykułów wraz z opisem wkładu pracy współautorów oraz wnioski i kierunki przyszłych badań (odpowiednio podrozdziały 4.1 i 4.2). Następnie zamieszczono bibliografię (121 pozycji naukowych) oraz spis rysunków i tabel.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór trzech artykułów naukowych powiązanych tematycznie:

1. O. Ekhlasiogouei, F. Smeacetto, S. Molin, "Suspension and process parameters selection for electrophoretic deposition of Mn-Co spinel coating on steel interconnects," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 60, pp. 1054-1067, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.252>.
2. O. Ekhlasiogouei, M. Bik, S. Molin, "Preparation of Mn-Co and Mn-Cu-Fe single-layer, and novel Mn-Co/Mn-Cu-Fe dual-layer spinel protective coatings on complex-shaped metallic

interconnects by EPD method,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 83, pp. 563-576, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.447>.

3. O. Ekhlasiogouei, M. Bik, F. Smeacetto, P. Jasinski, S. Molin, “Electrophoretic deposition of novel hybrid MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sub>1.7</sub>CuFe<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> spinel protective coating on stainless-steel metallic interconnects for SOFCs application,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 158, 150569, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150569>

We wszystkich pracach Doktorant jest pierwszym autorem, a także autorem korespondencyjnym. Wszystkie prace są opublikowane w tym samym czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy* wydawnictwa Elsevier, o współczynniku wpływu 8,3 (2025) i 140 pkt. MNiSW. Z dołączonych oświadczeń Doktoranta i współautorów prac wynika, że jego udział w ich opracowanie był wiodący i polegał na opracowaniu metodyki badań, wykonaniu badań z wyjątkiem spektroskopii Ramana i opracowaniu manuskryptów.

Przegląd literatury zawarty w opracowaniu jest ściśle związany z tematem rozprawy i poruszaną w niej problematyką badawczą. Stanowi on dobre wprowadzenie do problematyki badawczej dotyczącej powłok ochronnych dla interkonektorów stalowych do zastosowań w ogniwach paliwowych ze stałym tlenkiem i do osadzania elektroforetycznego takich powłok. W ośmiu krótkich podrozdziałach Doktorant przedstawił wprowadzenie do części eksperymentalnej. Podrozdział 1.1 stanowi krótką ogólną charakterystykę ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem. W podrozdziale 1.2 Doktorant opisał materiały stosowane na poszczególne komponenty ogniw, elektrolit oraz anodę i katodę. W podrozdziale 1.3 przedstawił zasadę działania ogniwa paliwowego. Najobszerniejszą część przeglądu literatury stanowi podrozdział 1.4, w którym scharakteryzował funkcję interkonektorów w stosie ogniwa oraz skoncentrował się na zaletach i problemach stosowania stali nierdzewnych ferrytycznych. Szczególną uwagę zwrócił na odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze, parowanie i dyfuzję chromu oraz przewodnictwo elektryczne. W podrozdziale 1.5 omówił rolę powłok ochronnych jako obiecujących dla poprawy właściwości interkonektorów metalowych. Skoncentrował się na dwóch rodzajach powłok, a mianowicie powłokach o strukturze spinelu i powłokach o strukturze perowskitu. Scharakteryzował właściwości powłok o strukturze spinelu (podrozdział 1.6), a także opisał domieszkowanie spinelu aktywnymi pierwiastkami ziem rzadkich, jako perspektywicznej metody dla poprawy jego właściwości (podrozdział 1.7). W ostatnim podrozdziale 1.8 opisał metodę osadzania elektroforetycznego powłok jako korzystną do wytwarzania powłok o strukturze spinelu na interkonektorach metalowych. Przedstawił zalety metody, ale także trudności jakie towarzyszą wytwarzaniu powłok przy jej użyciu. Pominął niedogodność związaną z wygrzewaniem powleczonej stali w celu spieczenia cząstek tlenków i nadania powłoce adhezji do podłoża. Odniósł się w nim do trzech prac z zakresu osadzania elektroforetycznego powłok o strukturze spinelu na podłożach stali nierdzewnej ferrytycznej.

W opinii recenzenta w części przeglądu literatury zabrakło krótkiego krytycznego podsumowania, w którym Doktorant powinien przedstawić uzasadnienie zasadności stawianych hipotez, celu badań, metody wytwarzania powłok i wybranych materiałów powłokowych.

Rozdział 2 rozprawy doktorskiej dotyczy celu pracy, hipotez badawczych i nowatorskości badań. Za cel pracy Doktorant przyjął opracowanie warunków osadzania

elektroforetycznego umożliwiających otrzymywanie powłok jednowarstwowych, dwuwarstwowych i hybrydowych o strukturze spinelu na interkonektorach płaskich i o skomplikowanych kształtach ze stali nierdzewnych ferrytycznych.

“The objective is to develop deposition method through applying single-layer, dual-layer, and hybrid spinel coatings on flat and complex-shaped stainless-steel metallic interconnects using electrophoretic deposition (EPD) method.”

Cel pracy w języku angielskim brzmi niefortunnie, a podwójne używanie sformułowania „deposition method”, czy też sformułowania „stainless-steel metallic” utrudniają zrozumienie co dokładnie Autor miał na myśli.

Autor sformułował także pytania szczegółowe do każdego manuskryptu. Takie podejście jest cenne, ale niektóre z nich nie są w pełni zasadne. Na przykład w przypadku manuskryptu I można zapytać w jakim celu Doktorant potrzebuje zawiesinę o dużej przewodności jonowej? Doktorant nie zwrócił także uwagi na ustalenie pH zawiesiny, które ma decydujący wpływ na potencjał dzeta i stabilność zawiesin.

Następnie Doktorant sformułował dwie hipotezy badawcze:

1. “Electrophoretic deposition can be effectively employed to sequentially fabricate high quality dual-layer coatings with well-defined interfaces.
2. Electrophoretic deposition enables controlled co-deposition of distinct spinel materials, allowing the tailoring of their combined structural and functional properties.”

Jako nowatorskość badań Autor podał opracowanie osadzania elektroforetycznego powłok dwuwarstwowych i hybrydowych o strukturze spinelu. Dalsza część tego rozdziału to raczej krótkie przedstawienie tematyki każdej z trzech publikacji wchodzących do cyklu artykułów naukowych powiązanych tematycznie.

**Precyzyjne wskazanie problemu badawczego jaki Doktorant podjął się rozwiązać, jak i dobór materiałów do badań oraz wybór metod badawczych świadczą o jego dojrzałości naukowej. W mojej opinii jest on dobrze przygotowany teoretycznie, jak i eksperymentalnie do rozwiązywania problemów badawczych.**

Rozdział 3 przedstawia część badawczą, na którą składają się trzy prace wchodzące w skład jednotematycznego cyklu publikacji. Każda jest poprzedzona krótkim jednostronicowym wprowadzeniem, w którym opisał najważniejsze wyniki i osiągnięcia przeprowadzonych prac doświadczalnych. Publikacja I opisuje osadzanie elektroforetyczne powłok jednowarstwowych z układu Mn-Co o strukturze spinelu na podłożach stali Crofer 22 APU. Dobór warunków osadzania, składu chemicznego zawiesin i parametrów osadzania, umożliwił Doktorantowi wytworzenie zwartej powłoki pozbawionej pęknięć. W przypadku zawiesiny stosowanej do wytwarzania tych powłok alkohol etylowy z dodatkiem jodu okazał się skuteczną fazą rozpraszającą. Cała praca jest interesującym przedstawieniem procesu osadzania elektroforetycznego takich powłok i zawiera badania stabilności, potencjału dzeta i przewodności zawiesin, wpływ zawartości jodu w zawieszynie na mikrostrukturę powłok, a także wpływ parametrów procesu EPD na grubość i jakość uzyskiwanych powłok. Ponadto w pracy są zawarte informacje na temat morfologii i chropowatości powierzchni powłok. Natomiast najważniejszą charakterystyką każdej powłoki jest jej adhezja do podłoża, a takich informacji brakuje. Wprawdzie Doktorant opisuje, że badał adhezję (s. 37 opracowania), natomiast wyniki tych badań nie są przedstawione w publikacjach i w opracowaniu. *Interesujące byłoby ustalenie wpływu grubości takich powłok ceramicznych na ich adhezję do*

*podłoży stali nierdzewnej ferrytycznej. Nasuwa się także pytanie: dlaczego faza rozpraszająca w układzie dyspersyjnym jest nazywana rozpuszczalnikiem? Jakie reakcje zachodzą pomiędzy fazą rozpraszającą, a fazą rozpraszaną w zawieszynie?*

Za największe osiągnięcie publikacji I uważam opracowanie warunków osadzania (skład chemiczny układu dyspersyjnego, parametry procesu EPD) zwartych i pozbawionych pęknięć powłok jednowarstwowych z układu Mn-Co na podłożu stali Crofer 22 APU.

W publikacji II opisano osadzanie elektroforetyczne powłok jednowarstwowych  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_{1,7}\text{CuFe}_{0,3}\text{O}_4$  oraz dwuwarstwowej  $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{1,7}\text{CuFe}_{0,3}\text{O}_4$  o strukturze spinelu. Osiągnięciem tej pracy jest ustalenie wpływu parametrów EPD na uzyskanie zwartej, równomiernej i pozbawionej pęknięć powłoki dwuwarstwowej o strukturze spinelu na podłożach o złożonych kształtach. Skład warstwowy powłoki został tak dobrany, aby przewodność elektryczna warstwy  $\text{Mn}_{1,7}\text{CuFe}_{0,3}\text{O}_4$  była większa od tej dla warstwy  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Z tego względu stanowi ona optymalną warstwę zewnętrzną, ułatwiając przewodność elektryczną między sąsiednimi ogniwami. Ponadto warstwa  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  wykazuje znacznie wyższą odporność na utlenianie w porównaniu z warstwą  $\text{Mn}_{1,7}\text{CuFe}_{0,3}\text{O}_4$ . W rezultacie skutecznie pełni funkcję warstwy wewnętrznej, zmniejszając szybkość utleniania i zapobiegając migracji oraz parowaniu Cr. W badaniach przy użyciu spektroskopii Ramana i spektroskopii EDS wykazano, że spiekane powłoki dwuwarstwowe poddane procesowi redukcji, a następnie utlenianiu, wykazują znacznie wydajniejsze procesy interdyfuzji w całej grubości powłoki, prowadząc do utworzenia mieszanego spinelu  $(\text{Mn,Cu,Fe,Co})_3\text{O}_4$ , w porównaniu z powłokami dwuwarstwowymi poddanymi wyłącznie utlenianiu. Osiągnięciem jest także wykazanie, że dwuwarstwowe powłoki stanowią bardziej skuteczną ochronę przeciwko dyfuzji Cr od powłok jednowarstwowych.

Publikacja III dotyczy opracowania osadzania elektroforetycznego powłok hybrydowych  $\text{MnCo}_2\text{O}_4:\text{Mn}_{1,7}\text{CuFe}_{0,3}\text{O}_4$  o strukturze spinelu o różnych udziałach objętościowych faz (1:0, 1:3, 1:1, 3:1, 0:1, w % mas.) dla interkonektorów ze stali nierdzewnej ferrytycznej X2CrTiNb18 (AISI 441). Podobnie jak w przypadku powłoki dwuwarstwowej wykazano, że zagęszczenie powłoki hybrydowej w procesie redukcji i utleniania jest większe niż w procesie utleniania, a także, że powłoki hybrydowe stanowią bardziej skuteczną ochronę przeciwko dyfuzji Cr od powłok jednowarstwowych z układu Mn-Cu-Fe, ale mniejszą ochronę od powłoki jednowarstwowej z układu Mn-Co. Przewodność elektryczna powłok hybrydowych była wyższa od powłok jednoskładnikowych z układu Mn-Co, ale niższa od powłok z układu Mn-Cu-Fe.

Należy zaznaczyć, że wszystkie publikacje są na wysokim poziomie naukowym i zostały opublikowane w wiodącym czasopiśmie z zakresu inżynierii materiałowej/inżynierii chemicznej. Na podkreślenie zasługuje przede wszystkim opracowanie podstaw technologii osadzania elektroforetycznego powłok o różnej budowie, jednowarstwowych, dwuwarstwowych i hybrydowych oraz charakterystyka ich mikrostruktury, morfologii i chropowatości powierzchni. Mniejsza uwagę poświęcono badaniom właściwości, koncentrując się przede wszystkim na przewodności elektrycznej (publikacja III).

Merytoryczna część opracowania zakończona jest rozdziałem 5 Wnioski i kierunki dalszych badań. Doktorant podsumował osiągnięcia i wskazał powłoki dwuwarstwowe i hybrydowe jako najbardziej obiecujące zarówno ze względu na właściwości ochronne, jak i przewodność elektryczną. Brakuje natomiast bezpośredniego odniesienia do hipotez

badawczych, co pozostawia duży niedosyt. O dojrzałości naukowej może natomiast świadczyć wskazanie kierunków dalszych prac badawczych z zakresu tematyki badawczej rozprawy mających na celu dalszą optymalizację zarówno wytwarzania powłok, jak i ich właściwości. Doktorant dostrzega konieczność zaawansowanych badań mikrostruktury powleczonych stali po utlenieniu, a także oceny powierzchniowej rezystancji elektrycznej, zarówno przed, jak i po utlenieniu.

## 2. Ocena rozprawy doktorskiej

Do najważniejszych osiągnięć uzyskanych na podstawie badań eksperymentalnych opisanych w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej można zaliczyć:

- Opracowanie warunków osadzania elektroforetycznego (składy chemiczne zawiesin, parametry procesu EPD) powłok jednowarstwowych, dwuwarstwowych i hybrydowych zawierających tlenki o strukturze spinelu.
- Ustalenie wpływu składu chemicznego zawiesin i parametrów EPD na morfologię powierzchni i mikrostrukturę powłok, a także ich grubość.
- Wskazanie, że powłoki dwuwarstwowe i hybrydowe stanowią bardziej skuteczną ochronę przeciwko dyfuzji Cr od powłok jednowarstwowych.
- Wskazanie, że zagęszczenie powłoki dwuwarstwowej i powłoki hybrydowej w procesie redukcji i utleniania jest większe niż w procesie utleniania.
- Ustalenie wpływu budowy powłok na przewodność elektryczną.

Ogólnie opracowanie jest napisane rzetelnie i przejrzyste, układ i struktura są prawidłowe. Sporadycznie zdarzają się błędy stylistyczne i nieprawidłowe sformułowania, na przykład takie jak „spękalność”. Wymienione powyżej drobne niedociągnięcia nie wpływają na poziom merytoryczny pracy, który oceniam pozytywnie. **Rozprawa doktorska wskazuje na umiejętność Doktoranta do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.** Natomiast zauważone w opracowaniu nieścisłości skłaniają mnie do kilku dyskusyjnych uwag:

1. W opracowaniu brakuje informacji o istotnych parametrach układów dyspersyjnych, takich jak wartość pH. Jak wartość pH mogłaby wpłynąć na wartość potencjału dzeta i stabilność zawiesin i ruchliwość elektroforetyczną cząstek?
2. Dlaczego faza rozpraszająca w układzie dyspersyjnym jest nazywana rozpuszczalnikiem? Jakie reakcje zachodzą pomiędzy fazą rozpraszającą, a fazą rozpraszaną w zawieszynie?
3. Jaka jest adhezja opracowanych powłok do podłoża stali nierdzewnych ferrytycznych? Jaki jest wpływ grubości takich powłok ceramicznych na ich adhezję do podłoża? Jakimi metodami można zbadać adhezję takich powłok ceramicznych do podłoża?
4. Dlaczego stale nierdzewne ferrytyczne są stosowane na interkonektory w stosach ogniów paliwowych? Jakimi właściwościami różnią się stale nierdzewne ferrytyczne od stali nierdzewnych austenitycznych?

### 3. Podsumowanie

Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa. Doktorant uzyskał interesujące wyniki badań przedstawiające wartość naukową, które mogą zostać w przyszłości wykorzystane do projektowania powłok ochronno-przewodzących dla interkonektorów metalowych. Wskazany w rozprawie problem badawczy został rozwiązany, a Doktorant wykazał się przy tym umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W mojej opinii **rozprawa doktorska** Pana Omida Ekhlasiogouei pt. „*Electrophoretic deposition of protective coatings for high temperature applications of steel interconnects*” **jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego** i wnosi nowe informacje do dotychczasowego stanu wiedzy. Spełnia ona wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Na tej podstawie wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Tomasz Moskalenicz