

Wpłynęło dnia 30.09.2025

L.dz. 45/2025

Podpis

UJ

Kraków, 19.09.2025

dr hab. Jakub Szlachetko, prof. UJ

Dyrektor

SOLARIS Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego

Uniwersytet Jagielloński

Czerwone Maki 98, 30-392 Kraków

mail: jakub.szlachetko@uj.edu.pl

tel: +48 12 664 40 84

kom: +48 668 438 812



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Błaszczaka pt:
„Nanostrukturalne materiały ceramiczno-bimetaliczne dla wydajnej konwersji
energii” przygotowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Beaty Bochentyn.

Rosnące znaczenie odnawialnych źródeł energii i potrzeba ograniczenia emisji gazów cieplarnianych wymuszają ciągły rozwój nowych technologii magazynowania oraz efektywnej konwersji energii. Jednym z kluczowych wyzwań jest niestabilność produkcji energii odnawialnej, co wymaga nowoczesnych rozwiązań, takich jak inteligentne sieci elektroenergetyczne oraz wykorzystanie np. wodoru jako nośnika energii. Ogniwa tlenkowe (SOC) umożliwiają zarówno produkcję, jak i magazynowanie energii, jednak ich zastosowanie w dzisiejszych czasach ograniczają zarówno trwałość jak i koszty wykorzystywanych w ogniwach materiałów. Obecny postęp w nanotechnologii i inżynierii katalizatorów, szczególnie bimetalicznych nanocząstek metali przejściowych, otwiera nowe możliwości poprawy efektywności i stabilności ogniwa. Badania nad tymi materiałami są kluczowe dla dalszego rozwoju technologii wspierających przejście do efektywnej gospodarki niskoemisyjnej. Wyniki badań przedstawionych w pracy doktorskiej pana mgr inż. Patryka Błaszczaka w pełni wpisują się w opisany powyżej, a bardzo ważny trend rozwoju badań nano-strukturyzowanych materiałów oraz ich właściwości chemicznych i fizycznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest pan mgr inż. Patryk Błaszczak, powstała w Instytucie Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr hab. dr hab. inż. Beaty Bochentyn. Praca opisuje opracowanie metod wytwarzania nanostrukturalnych katalizatorów przeznaczonych do zastosowania w stałych ogniwach tlenkowych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów elektrolizy mieszaniny $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$, prowadzących do produkcji metanu. Główna idea badań polegała na poprawie aktywności i stabilności katalizatorów poprzez integrację nanocząstek metali przejściowych z nośnikiem tlenkowym na bazie ceru, bez konieczności wykorzystywania w całym procesie metali szlachetnych. W pracy wykazano, że oddziaływania pomiędzy metalami przejściowymi zwiększają wydajność reakcji oraz efektywność działania ogniwa SOC. Już na wstępie recenzji należy

zaznaczyć, że uzyskane rezultaty mają charakter nowatorski i wnoszą istotny wkład do inżynierii materiałowej. Wykazano, że proste i skalowalne metody mogą prowadzić do znaczącego wzrostu wydajności ogniw tlenkowych, a mechanistyczna analiza otrzymanych materiałów przynosi nowe spojrzenie na procesy katalityczne zachodzące wewnątrz tych ogniw.

Od strony formalnej, praca doktorskiej została przygotowana bardzo starannie. Rozprawa napisana jest w sposób przejrzysty. Praca cechuje się odpowiednią zwięzłością pomimo bardzo szerokiego materiału badawczego oraz zawiera wszystkie kluczowe informacje niezbędne do zrozumienia zastosowanych technik badawczych oraz zakresu przeprowadzonych analiz. Szczególnie pozytywnie należy ocenić przemyślaną kompozycję tekstu. Poszczególne rozdziały i podrozdziały są logicznie uporządkowane, a przejścia między nimi płynne, co znacznie ułatwia czytelnikowi śledzenie wniosków i prezentowanych wyników. Dodatkowo, układ pracy sprzyja ясному przedstawieniu zarówno metodologii, jak i rezultatów badań, co podnosi merytoryczną wartość rozprawy. Pod względem edytorskim praca została przygotowana wzorowo, a uzyskane wyniki zostały przedstawione w sposób czytelny i przejrzysty, z zastosowaniem estetycznych grafik oraz przejrzystych wykresów, co podkreśla profesjonalizm naukowy Autora.

W pracy doktorskiej chciałbym wyróżnić kilka elementów, które pozwalają na bardzo dobrą ocenę pracy. Zrealizowany projekt doktorski oraz jakość i nowatorskość otrzymanych wyników, spójna i profesjonalna prezentacja rezultatów oraz wniosków, bardzo dobrze uwypukla wyjątkową wartość naukową przeprowadzonych badań oraz ich wpływu na dyscyplinę i dalszy rozwój obszaru badań nad ogniwami tlenkowymi. Bardzo istotnym elementem pracy doktorskiej jest umiejętne połączenie różnych technik pomiarowych i badawczych, które dostarczają bardzo komplementarnych wyników pozwalających na pełną, holistyczną charakterystykę badanego materiału. Morfologia powierzchni oraz struktury wewnętrznej materiałów w bardzo wysokiej rozdzielczości była badana z wykorzystaniem metod mikroskopii elektronowej, gdzie SEM daje obrazy topografii, TEM ujęcie wnętrza i defektów krystalicznych. Dodatkowo parametry sieci krystalicznej czy stopień krystaliczności był potwierdzany dyfrakcją rentgenowską. Wykorzystanie XPS pozwoliło na analizę pierwiastkową i składu chemicznego czy stanów utlenienia. Procesy redukcji i utlenienia temperaturowego pozwoliły na ocenę stabilności reakcji oraz mechanizmów prowadzących do utleniania/redukcji. Badania te uzupełnione były pomiarami pozwalającymi na pozyskanie informacji o rozszerzalności cieplnej jak i przemian fazowych, efektów cieplnych dla przemian fizycznych i chemicznych, oceny gęstości materiału, porowatości, przewodnictwa, procesów transportu ładunków i oporności materiałów elektrodowych i przewodników jonowych, badanie procesów elektrochemicznych pozwalające na identyfikację różnych mechanizmów transportu i reakcji chemicznych. Do jakże szerokiego wachlarza metod zostały dodane najbardziej zaawansowane techniki pomiarowe wykorzystujące nowoczesne akceleratory cząstek generujące promieniowanie synchrotronowe i pozwalające na zdobycie informacji o lokalnym otoczeniu atomów, odległościach między sąsiadującymi atomami oraz stanach utlenienia badanych pierwiastków. W pracy wykorzystano również metodę STXM, która łączy

obrazowanie w wysokiej rozdzielczości z analizą widmową i umożliwia mapowanie składu chemicznego w nanoskali oraz spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich w warunkach bliskich ciśnienia atmosferycznego (NAP-XPS), która umożliwia badanie powierzchni katalizatorów i innych materiałów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych procesów technologicznych.

Celowo wymieniałem wszystkie metody wykorzystane w pracy, aby podkreślić jak znaczący wachlarz metod i technik badawczych należy zapisać do kompetencji mgr inż. Patryka Błaszczaka. Należy mocno zaznaczyć, że każda z wykorzystanych metod wiąże się z poznaniem odpowiednich technik procesowania i analizy danych, interpretacji wyników, wskazywania korelacji oraz wyciągania wniosków. Co więcej, każda z metod badawczych wymaga zdobycia odpowiednich kompetencji manualnych, które są konieczne do pracy z materiałem, odpowiednim przygotowaniem próbek oraz zdobycia wiedzy w zakresie pracy z zaawansowaną, nowoczesną aparaturą badawczą. Do szeregu badań z wykorzystaniem technik laboratoryjnych, mgr inż. Patryk Błaszczak podjął się wyzwań związanych z zastosowaniem badań synchrotronowych, które z jednej strony stanowią najnowocześniejsze narzędzie w świecie nauki do badań materiałów, a z drugiej strony dostęp do instrumentarium mocno ograniczony ze względu na olbrzymie zainteresowanie naukowców. Czas badawczy na synchrotronie i dostęp do infrastruktury należy zdobyć w konkursach o czas pomiarowy, w konkursach, w których decyzja międzynarodowych komisji oceniających wnioski bazuje wyłącznie na ocenie doskonałości naukowej proponowanego projektu. Doktorant podjął się tego wyzwania i zdobył czas badawczy na dwóch liniach w synchrotronie SOLARIS, linii XAS w ERSF w Grenoble oraz dostęp do infrastruktury we włoskim synchrotronie Elettra w Trieste. Przeprowadzone badania synchrotronowe były bardzo istotne w kontekście zrozumienia funkcji, mechanizmów chemicznych w nanostrukturalnych katalizatorach w ogniwach tlenkowych. Podsumowując część metodologiczną, należy wyróżnić ponadprzeciętne wykorzystanie w pracy niesamowicie szerokiego wachlarza technik pomiarowych i zdobycie przez mgr inż. Patryka Błaszczaka kompetencji badawczych na najwyższym, światowym poziomie. Jestem przekonany, że osoba z tak szerokimi kompetencjami w zakresie technik pomiarowych odnajdzie się w najlepszych laboratoriach badawczych nie tylko w Europie, ale również międzykontynentalnie.

Najważniejsze osiągnięcia badawcze w pracy doktorskiej zostały przedstawione w rozdziałach 4.1, 4.2 i 4.3, w których mgr inż. Patryk Błaszczak opisał wpływ nanometrycznych katalizatorów na proces metalizacji i reforming metanu, badań poprawę elektrod paliwowych w ogniwach elektrolitycznych ze stałym tlenkiem poprzez wprowadzenie nanocząstek metali przejściowych, oraz wprowadzono metodę przygotowywania elektrod paliwowych ze stałym tlenkiem o zoptymalizowanej porowatości.

Przedstawione wyniki, stanowią bardzo istotny wkład w rozwój badań procesów i mechanizmów z wykorzystaniem nowoczesnych rozwiązań nanotechnologicznych w procesach chemicznych i z pewnością będą miały wpływ na dalsze badania i kierunki rozwoju podejmowane przez kolejne grupy naukowców. W przypadku badań przedstawionych w rozdziale 4.1 (Wpływ nanometrycznych katalizatorów na metanizację i

reforming metanu) autor wprowadził zagadnienia przedstawiające rolę nanometrycznych struktur w badanych procesach chemicznych oraz zbadał szereg parametrów opisujących właściwości badanych katalizatorów, jak skład fazowy, który pozwala określić aktywność i stabilność materiału, opisać poziom integracji metalów z nośnikiem i trwałością katalizatora, badania strukturalne oraz parametry katalityczne. Najważniejszym osiągnięciem było wykorzystanie nowatorskiej metody polegającej na impregnacji na mokro z użyciem β -cyklodekstryny w celu osadzenia na ziarnach tlenku ceru różnych metali przejściowych (Ni, Co, Cu, Fe, Mn). Przeprowadzone analizy potwierdziły powstanie równomiernie rozmieszczonych nanocząstek z jednocześnie silnymi oddziaływaniami metal–nośnik, co również poprawiało stabilność i aktywność katalizatorów. Profile wykonane z wykorzystaniem temperaturowo programowanej redukcji potwierdziły, że przygotowane katalizatory charakteryzują się niższymi temperaturami redukcji, co wskazuje na obecność mniejszych, jednorodnych nanocząstek metali silnie zakotwiczonych w podłożu tlenku ceru. Pomiar adsorpcji azotu potwierdził dobrze rozwiniętą mezoporowatość w badanych katalizatorach. Ocena katalityczna wykazała, że znaczącą aktywność metanizacyjną przejawiały jedynie katalizatory CeO_2 impregnowane Ni i Co i jednocześnie potwierdzono wyższą efektywność metanizacji CO i CO_2 dla układu Ni/ CeO_2 . Z drugiej strony, katalizatory kobaltowe charakteryzowały się wolniejszą kinetyką, ale bardzo stabilnymi szybkościami metanizacji, co sugeruje ich odporność w warunkach pracy koniecznych dla SOEC. Zdecydowanie ta część pracy potwierdziła, że zaproponowana metoda syntezy stanowi skuteczną strategię optymalizacji katalizatorów metal/ CeO_2 dla SOEC.

W drugiej części pracy doktorant zajął się określeniem wpływu kontrolowanego nanostrukturalizowania bimetalicznego, z szczególnym naciskiem na układ nikolowo–kobaltowy. W badaniach doktorant zajął się optymalizacją pracy elektrod SOEC stosując różne stężenia kobaltu jako elementu wspierającego wysoką aktywność katalityczną oraz zapewniającą odpowiednią trwałość materiału. Kobalt do układu Ni–YSZ dodawano metodą impregnacji w niskich temperaturach, aby ograniczyć powstawanie bimetalicznych form niklowo–kobaltowych. Uzyskanie silnej dyspersji potwierdzono badaniami mikroskopii elektronowej i spektroskopii rentgenowskiej. Największe ulepszenia uzyskano przy wprowadzeniu 3,6% wag. Co, przy którym zarejestrowano poprawioną aktywność elektrochemiczną przy jednoczesnym zachowaniu integralności strukturalnej elektrody. Prowadzone modyfikacje uwzględniały również dodatkowe pierwiastki z grupy 3d, niemniej dla pierwiastków jak Mn, Fe czy Zn nie zaobserwowano zdecydowanej poprawy aktywności chemicznej czy stabilności materiału. W przypadku kobaltu, autor zrealizował szereg badań pozwalających na szczegółowe określenie wydajności procesów koelektrolizy oraz metanizacji, przeprowadził testy trwałości, analizę mikrostrukturalną czy badania dynamiki procesów z wykorzystaniem procesów temperaturowej redukcji i temperaturowego utleniania. Analizy z wykorzystaniem metod synchrotronowych pozwoliły na badania mikrostruktury oraz stanów chemicznych kobaltu i niklu zapewniając kompletność informacji koniecznych dla zrozumienia funkcji i struktury materiału, oraz korelacji otrzymanych wyników z właściwościami chemicznymi materiału. Podsumowując, przeprowadzane w bardzo kompleksowy sposób badania z pewnością są kluczowe w

aspekcie poprawiania parametrów fizykochemicznych przy projektowaniu i wytwarzaniu wielopierwiastkowych nanostrukturizowanych układów dla procesów chemicznych.

Ostatnia część pracy poświęcona została optymalizacji nanostrukturalnej elektrody paliwowej dla poprawy stabilności materiału. W tym celu opracowano metodę syntezy wysoko porowatych kompozytów o potencjalnym wykorzystaniu w ogniwach ze stałym tlenkiem. Zaproponowane podejście pozwoliło uzyskać unikalne struktury porowate bez konieczności stosowania dodatkowych środków porotwórczych. W pracy wykazano, że tworzenie struktury porowatej uzyskano w wyniku połączenia procesu formowania miceli z reagentów organicznych z zachodzącą krystalizacją NaCl. Po redukcji materiału otrzymano nanometryczne ziarna Ni bez znaczącego wzrostu samego rozmiaru ziaren. Badania programowanej redukcji i utlenienia wykazały poprawione właściwości redoks, takie jak niższe temperatury redukcji, bardziej jednorodna porowatość oraz unikatowy sygnał utlenienia, co wskazywało na silną dyspersję nanocząstek Ni z zachowaniem doskonałego transportu gazów przez elektrodę. Bez wątpienia zaproponowana metoda syntezy umożliwiła skalowalną produkcję elektrod paliwowych o zoptymalizowanej porowatości, wysokiej wytrzymałości mechanicznej i długotrwałej stabilności. Otrzymane wyniki stanowią solidną podstawę do dalszych badań w szczególności uwzględniających skalowalność procesu.

Niewątpliwie istotnym faktem wpływającym na pozytywną ocenę pracy doktorskiej jest bardzo duża aktywność publikacyjna autora i przedstawienie wyników pracy w kilku artykułach naukowych z czego w pięciu mgr inż. Patryk Błaszczak jest pierwszym autorem. Publikację naukową są bez wątpienia znakomitym dowodem ponadprzeciętnej jakości naukowej prowadzonych badań, z wykorzystaniem najnowocześniejszych metod syntezy materiału oraz szerokim wachlarzem metod wykorzystanych do zrozumienia struktury i funkcji badanego materiału. Nie bez znaczenia jest fakt, iż rysunek nr. 47 oraz zawarte w nim wyniki uzyskane na stacji STXM linii badawczej DEMETER stanowią bardzo często element highlightu w wielu prezentacjach pracowników Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS i są znakomitym przykładem możliwości badawczych z zakresu spektro-mikroskopii rentgenowskiej.

Poza bardzo pozytywną oceną pracy doktorskiej oraz wyjątkową jakością przeprowadzonych badań, chciałbym wskazać na kilka drobnych mankamentów, które w pewnych momentach utrudniały recenzję, wymuszając wielokrotne prześledzenie materiału pracy doktorskiej oraz prezentowanych wniosków. Znacząca liczba referencji wykorzystanych w pracy utrudniała czasami możliwość płynnej weryfikacji oraz powiązania przedstawianego materiału z tym, co zostało już zrealizowane przez inne grupy badawcze. Myślę, że listę referencji można znacząco odchudzić, skupiając się na najbardziej istotnym materiale i w szczególności unikać prac, które są zacytowane tylko jeden raz bez znaczącego kontekstu merytorycznego czy wpływu na prowadzoną dyskusję. Po drugie, z pewnością, praca jest przygotowana bardzo solidnie pod względem merytorycznym oraz operująca bardzo zaawansowanym językiem technicznym, który jest specyficzny oraz jak najbardziej konieczny dla odpowiedniego opisu wyników prowadzonych badań. Niemniej,

dla osób, które nie są specjalistami w danej dziedzinie, a które potencjalnie mogą skorzystać z wyników prezentowanych badań w przyszłości, brakuje przestrzeni, w której wyniki mogłyby być podsumowane w bardziej ogólnej i bardziej zrozumiałej dla nie-specjalistów formie. W tym przypadku, podsumowania rozdziałów mogłyby zawierać takie elementy, które z pewnością przyczyniłyby się do lepszego zrozumienia wyników dla osób z innych dyscyplin i co za tym idzie znacząco lepszym upowszechnianiem wyników pracy. Moje stanowisko wynika z głębokiego przekonania, że prezentowana praca jest niesamowicie multidyscyplinarna i może mieć wpływ na obszary badawcze w znacznie szerszym zakresie, choćby wykorzystania proponowanych metod syntezy w projektowaniu nanostrukturyzowanych materiałów do zastosowań biologicznych czy w badaniach środowiskowych. Na samym końcu, chciałbym podkreślić, że brak CV na końcu pracy doktorskiej uniemożliwia zrozumienie w jaki sposób i z jaką dynamiką kandydat na stopień doktora rozwijał swoje umiejętności naukowe czy choćby jak długo trwał doktorat. Nie są to elementy krytyczne do oceny samej pracy, niemniej z pewnością pozwoliłyby na lepsze zobrazowanie rozwoju naukowego. W tym miejscu dodam, że w samej pracy doktorskiej brakuje choćby informacji czy Pan Patryk Błaszczak jest magistrem czy magistrem inżynierem.

Pomimo tych drobnych uwag nie wpływających na całościową ocenę pracy, chciałbym podkreślić, że z pewnością praca doktorska będzie stanowić istotny element w badaniach naukowych dedykowanych do syntezy i charakterystyki nanostrukturyzowanych materiałów, i z pewnością przyczyni się do znaczącego, dalszego rozwoju badań w tym obszarze. Materiał pracy jest bardzo solidny, reprezentujący najwyższej jakości badania naukowe a sama praca, analiza danych oraz grafiki przygotowane na najwyższym poziomie. Wykorzystany szeroki wachlarz zaawansowanych technik badawczych jest perfekcyjnie zastosowany do określenia oraz korelacji fizykochemicznych parametrów badanych materiałów. Podczas obrony doktorskiej, z pewnością chętnie dopytam kandydata na stopień doktora o kilka aspektów prowadzonych badań jak również szerszego spojrzenia na adresowany problem badawczy.

Podsumowując moją recenzję, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Błaszczaka pt: „Nanostrukturalne materiały ceramiczno-bimetaliczne dla wydajnej konwersji energii” spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim. Stwierdzam więc, że rozprawa w pełni spełnia warunki ustawowe dla rozpraw doktorskich i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Patryka Błaszczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony pracy.



Dr hab. Jakub Szlachetko

NCPS SOLARIS, Uniwersytet Jagielloński