

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DISCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	02.10.2015
L.dz.	47/2015
Podpis	

Warszawa, 25.09.2025

Prof. dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Błaszczaka pt. „Nanostructural ceramic-bimetallic materials for efficient energy conversion” opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Patryka Błaszczaka dotyczy wytwarzania i charakteryzacji materiałów do chemicznej i elektrochemicznej syntezy nowoczesnych paliw syntetycznych w oparciu o zastosowanie procesu bezpośredniej lub pośredniej koelektrolizy w wysokotemperaturowym elektrolizerze tlenkowym (z ang. Solid Oxide Electrolyzer).

Celem pracy było zwiększenie wydajności i trwałości urządzeń poprzez zastosowanie nowych materiałów oraz nowatorskich technik ich wytwarzania.

Szerszą motywacją do podjęcia pracy jest konieczność rozwiązania problemów związanych z niestabilnością odnawialnych źródeł energii oraz rosnącym zapotrzebowaniem na tzw. „czystą energię”, co wymaga rozwoju technologii umożliwiających odwracalną konwersję i magazynowanie energii. Szczególne znaczenie w tym obszarze mają ogniwa paliwowe a w tym ogniwa stałotlenkowe (SOC), które dzięki pracy w trybie elektrolizera i ogniwa paliwowego, a w szczególności dzięki możliwości wytwarzania i konwersji paliw syntetycznych (nie tylko wodoru), mogą stanowić istotne wsparcie dla istniejących już systemów magazynowania energii w ogniwach bateryjnych.

Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, wyzwaniem pozostaje opracowanie elektrod i materiałów katalitycznych o wysokiej aktywności, trwałości i odporności na degradację mikrostrukturalną oraz reakcje wtórne na granicach faz. Istotne jest również zapewnienie wysokiego przewodnictwa jonowo-elektronowego, odporności na cykle cieplne i elektrochemiczne, kompatybilność cieplno-mechaniczna oraz skuteczność ochrony przed

zanieczyszczeniami. Badania nad nowymi materiałami, architekturą elektrod i procesami wytwarzania mają kluczowe znaczenie naukowe dla zrozumienia mechanizmów degradacji i optymalizacji właściwości, a od strony praktycznej przyczyniają się do zwiększenia trwałości, efektywności i niezawodności ogniw i elektrolizerów stałotlenkowych, co umożliwia ich realne wykorzystanie w systemach konwersji i magazynowania energii i w efekcie zapewnienie korzystnego wpływu na realizację celów polityki klimatycznej.

Ogniwa paliwowe i elektrolizery stałotlenkowe składają się z trzech kluczowych elementów, dwóch elektrod: tlenowej i paliwowej oraz elektrolitu.

Większość prac dotyczących wydajności ogniw stałotlenkowych koncentruje się na elektrodzie tlenowej ze względu na fakt, że procesy zachodzące na tej elektrodzie są uznawane za najwolniejsze. Niemniej jednak w mojej opinii elektroda paliwowa jest równie ważna, a biorąc pod uwagę pracę w układzie koelektrolizer, nawet ważniejsza. Stąd też uważam, że skoncentrowanie uwagi w pracy na układzie po stronie elektrody paliwowej jest jak najbardziej właściwe.

W kontekście wytwarzania paliw syntetycznych z wykorzystaniem elektrolizera SOE, np. syngazu lub metanu istnieją dwie główne koncepcje – tzw. pośrednia i bezpośrednia. Pierwsza zakłada wykorzystanie wodoru z elektrolizy oraz dwutlenku węgla do chemicznej katalizy np. do metanu. Druga zaś, opiera się na podaniu dwutlenku węgla i pary wodnej na elektrodę paliwową/wodorową i uzyskanie syngazu i/lub metanu w procesie koelektrolizy.

Doktorant w pracy przetestował w swojej pracy obydwa rozwiązania.

Zakres pracy doktorskiej jest bardzo obszerny. Uwzględnia wytworzenie i zbadanie nowych materiałów, bez użycia metali szlachetnych, pod kątem wspomnianych rozwiązań, ale również obejmuje nowatorską technikę wytwarzania materiałów z zastosowaniem tanich substratów (NaCl) do kształtowania porowatości otwartej w układach jedno i dwuskładnikowych.

Badania przeprowadzone przez Doktoranta wyróżniają się na tle innych doktoratów dużym stopniem szczegółowości. Autor dołożył ogromnych starań do wnikliwego opisu właściwości materiałów i procesów materiałowych zachodzących w czasie ich pracy.

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Patryka Błaszczaka wyróżnia się starannie opracowaną strukturą oraz wysoką jakością materiału ilustracyjnego, co znacząco podnosi jej wartość. Autor odwołał się do 279 pozycji literaturowych, co umożliwiło solidne osadzenie pracy w kontekście naukowym i właściwe przedstawienie podejmowanego obszaru badań. Dzięki takiemu podejściu nawet złożone zagadnienia badawcze zostały ukazane w sposób jasny i przystępny.

2. Ocena rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska, napisana w języku angielskim, liczy 154 strony i zawiera 60 rysunków i 6 tabel. Struktura pracy jest typowa dla tego rodzaju opracowań naukowych, obejmując część poświęconą przeglądowi literatury oraz część opisującą badania własne Doktoranta. Właściwa część pracy poprzedzona jest streszczeniem w języku angielskim i polskim oraz spisem skrótów i symboli.

Pierwsza część pracy (Rozdział 1) obejmuje omówienie motywacji stojącej za podjęciem tematyki doktoratu, która staje się podstawą do zdefiniowania hipotez i celu pracy.

Opisując motywację Doktorant przedstawił zarówno zagadnienia ogólne wiążące się ze zmianami klimatu, poprzez kwestie energetyki i problemów z magazynowaniem energii, kończąc na wyzwaniach materiałowych w obszarze budowy ogniw paliwowych/elektrolizerów oraz ich wydajności i trwałości.

Taki układ sprawia, że niezależnie od stopnia specjalizacji czytającego, przedstawione argumenty, są dla niego przekonujące. Pokazuje to również, że Autor nie ogranicza się do zamknięcia w wąskim obszarze, a wręcz przeciwnie, ma szerszą perspektywę potencjalnego zastosowania wyników własnej pracy.

Zwięzły opis genezy pracy zmierza do postawienia następujących hipotez:

1. Możliwe jest wytwarzanie nanocząstek silnie związanych z podłożem, za pomocą prostych, skalowalnych metod chemii mokrej.
2. Możliwe jest zwiększenie wydajności SOC dzięki synergicznemu efektowi zastosowania dwóch metali przejściowych, współistniejących w elektrodzie paliwowej.
3. Nanostrukturyzacja elektrody paliwowej zwiększa oddziaływania metal-tlenek i wydłuża jej żywotność.

W mojej ocenie tak zdefiniowane hipotezy poprawienie odnoszą się do wyzwań podjętych w pracy związanych z chęcią poprawy wydajności i trwałości badanych materiałów i urządzeń.

Autor jako główny cel postawił:

„... wprowadzenie nanostrukturalnych materiałów do ogniw tlenkowych (SOC) bez użycia metali szlachetnych, w celu zwiększenia ich efektywności chemicznej i elektrochemicznej przy jednoczesnym zachowaniu stabilności ...”. Aby osiągnąć główny cel, Doktorant przyjął realizację najważniejszych zadań do których należą:



1. Opracowanie nowej metody wytwarzania nanometrycznych katalizatorów tlenkowo-metalicznych z wykorzystaniem syntezy chemicznej w roztworze.
2. Przetestowanie nowych materiałów w warunkach symulowanych przed ich zastosowaniem w SOC.
3. Wprowadzenie najbardziej obiecujących materiałów katalitycznych do SOC za pomocą technologicznie opłacalnych procesów wytwórczych.
4. Określenie wpływu składu chemicznego i techniki wytwarzania na efektywność i stabilność SOC.
5. Dokładne opisanie mechanizmów zwiększonej efektywności.

W mojej ocenie cel pracy oraz zadania zmierzające do jego osiągnięcia zostały zdefiniowane w sposób przemyślany i na tyle szczegółowy, że nie sprawia wrażenia oczywistego do osiągnięcia.

Rozdział 2 (26 stron) stanowi szczegółowy opis technologii ogniwa stałotlenkowych z uwzględnieniem szerszego kontekstu obejmującego również układ elektrolizera oraz procesy katalizy pod kątem wytwarzania paliw syntetycznych.

W mojej ocenie, rozdział ten napisany jest w sposób wyjątkowo przemyślany i pozwala zarówno osobie wyspecjalizowanej w obszarze tematyki pracy, jak też czytelnikowi o ogólnej wiedzy inżynierskiej przybliżyć sposób działania badanych urządzeń chemicznych i elektrochemicznych. Rozdział ten opatrzony jest licznymi przykładami wyników najnowszych badań Doktoranta i innych Autorów, co pozwala również zidentyfikować wyzwania istotne z punktu widzenia poprawy wydajności i trwałości opisywanych rozwiązań. W Rozdział 3 zawarto opis metod badawczych z podziałem na: podstawowe techniki charakteryzacji materiałów, pomiary właściwości fizycznych materiałów, badania elektrochemiczne całych urządzeń oraz metody wytwarzania materiałów.

Nie ukrywam, że mnogość zastosowanych metod, również tych wyjątkowo zaawansowanych zasługuje na uznanie i już na tym etapie, bez przechodzenia do wyników pracy wskazuje na ogromny jej zakres.

Niemniej jednak najważniejszą częścią pracy jest Rozdział 4 zatytułowany „Wyniki i dyskusja”, w której Doktorant przedstawił wyniki własnych badań. Obszar badań Autor w sposób przejrzysty podzielił na 3 zagadnienia, które ja sklasyfikowałbym jako:

1. Optymalizację materiałów do katalitycznej konwersji pary wodnej i dwutlenku węgla w procesie metanizacji.

2. Optymalizację materiałów elektrody paliwowej w koelektrolizie pary wodnej i dwutlenku węgla z zastosowaniem elektrolizera SOE.
3. Zastosowanie tanich i efektywnych technik wytwarzania materiałów porowatych do zastosowań w katalizie i elektrokatalizie.

Każda część badań kończy się zwięzłym podsumowaniem, co uważam za wartościowy zabieg.

Głównym zadaniem w pierwszym obszarze było wytworzenie i zbadanie katalizatorów na bazie metali przejściowych, osadzonych na porowatym tlenku ceru. Katalizatory wytworzono przy użyciu nowatorskiej metody impregnacji mokrej tlenku ceru (CeO_2) z udziałem β -cyklodekstryny (βCD) i różnych metali przejściowych (Ni, Co, Cu, Fe, Mn). Wyniki badań wskazały na częściowe tworzenie roztworów stałych i warstw mieszanych na granicy faz, co zwiększało stabilność i aktywność katalizatorów. βCD sprzyjała kompleksowaniu kationów, ograniczała koalescencję nanocząstek i poprawiała ich stabilność.

Najlepsze wyniki, w kontekście wydajności i stopnia konwersji substratów do metanu, uzyskano dla Ni i Co. Zauważono również, że nowe materiały cechują się podwyższoną stabilnością termiczną.

Drugi obszar badań koncentrował się na wytworzeniu i zbadaniu nowych elektrod paliwowych Ni-YSZ w tlenkowych ogniwach elektrolitycznych (SOEC) zmodyfikowanych poprzez dodatkowe wprowadzenie nanocząstek metali przejściowych, głównie kobaltu, w celu poprawy wydajności i stabilności procesu koelektrolizy $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ do metanu (tzw. bezpośredniej metanizacji). Wprowadzenie silnie zdyspergowanych nanocząstek Co oraz utworzenie nanostrukturalnych faz spinelowych, podobnych do NiCo_2O_4 na powierzchni Ni, pozwoliło na wzrost wydajności i selektywności procesu metanizacji w stosunku do procesów referencyjnych gdzie nie zastosowano modyfikacji kobaltem. Najlepsze wyniki uzyskano dla modyfikacji kobaltem przy jego zawartości wagowej na poziomie 3,6%.

Należy zwrócić uwagę, że pomimo poprawy wydajności nadal pozostaje ona na bardzo niskim poziomie, w porównaniu z wynikami uzyskanymi przy konwersji pośredniej z zastosowaniem katalizy chemicznej opisanej w pierwszej części badań. Do tego aspektu odniosę się szerzej w części pytań do pracy.

Testy trwałości prowadzone w czasie pracy przez 12 godzin wykazały niewielką początkową utratę aktywności spowodowaną spiekaniem niklu, po czym produkcja gazu ustabilizowała się. Analiza mikrostrukturalna materiałów po zakończonej pracy elektrolizera wykazała jednorodne

tworzenie stopu Ni-Co bez segregacji faz wtórnych, a nanocząstki Co pozostały dobrze zdyspergowane na powierzchni YSZ w próbkach, z optymalnym udziałem Co na poziomie 3,6%.

Ostatni etap prac jest równie ciekawy jak poprzednie i ma nieco inny charakter. Zaprezentowane tu zagadnienie stanowi nowatorskie rozwiązanie w kontekście wytwarzania materiałów o wysokiej porowatości otwartej z zastosowaniem tanich i ekologicznych środków porotwórczych. W tym przypadku, zamiast porogenów organicznych zastosowano chlorek sodu, który nie generuje szkodliwych gazów, lecz topi się i paruje podczas obróbki termicznej. Zastosowanie chlorku sodu umożliwiło znacznie lepszą kontrolę porowatości i kształtu porów zapewniając prawie 100% ciągłość zarówno struktury porów (porowatość otwartą) jak i stałej matrycy. Dzięki temu uzyskane materiały cechują się podwyższoną wytrzymałością mechaniczną. Badania właściwości materiałów wykazały większą stabilność właściwości elektrycznych wytworzonych materiałów w stosunku do materiałów referencyjnych. Niemniej jednak, przewodność elektryczna dla nowych materiałów jest prawie dwukrotnie niższa.

W mojej ocenie pełne wykazanie skuteczności nowej metody wytwarzania w katalizie i elektrokatalizie z zastosowaniem ogni/elektrolizerów stałotlenkowych wymaga jednak dalszych badań, szczególnie badań wydajnościowych w układzie pełnego ogniwa. Doktorant ma tego świadomość, co znajduje potwierdzenie w podsumowaniu tego zagadnienia.

Podsumowując tą część recenzji, chciałbym zwrócić uwagę na wyjątkową dokładność w podejściu do opisu zjawisk zachodzących w badanych materiałach. Lektura pracy nie pozostawia wątpliwości, że jej Autor wyspecjalizował się opisie materiałów do ogniwa stałotlenkowych, a w szczególności interpretacji badań właściwości. Praca wysoko podnosi poprzeczkę w tym zakresie, zmuszając odbiorcę do uważnej lektury. Z drugiej strony, ze względu na dużą szczegółowość pracy i specjalizację Autora, nie uniknął on pewnych uproszczeń, które dla czytającego pracę mogą być niezrozumiałe. Stąd też prawdopodobnie wynikają moje uwagi bądź pytania, które zdefiniowałem poniżej.

3. Uwagi o charakterze dyskusyjnym

- 1) Biorąc pod uwagę termodynamikę procesu metanizacji, którego wyższa wydajność i selektywność przesunięta jest w kierunku niższych temperatur 350-400 °C, a z drugiej strony elektrolizer SOE pracuje w temperaturze pow. 600 °C, powstaje pytanie: Jak Doktorant widzi przyszłości technologii bezpośredniego i pośredniego procesu wytwarzania paliw syntetycznych z zastosowaniem SOE?
- 2) Czy w wysokiej temperaturze prowadzenia procesu koelektrolizy Doktorant nie zaobserwował zjawiska osadzania węgla (z ang. coke deposition) na elektrodzie paliwowej?
- 3) Analiza trwałości materiałów w zastosowaniach opisanych w pracy stanowi zwykle istotny problem ze względu na długotrwałe, a tym samym kosztowne badania. Tym bardziej, że akceptowalny komercyjnie poziom trwałości sięga 30-40 tys. godzin pracy. W jaki sposób można przewidzieć akceptowalny czas pracy urządzenia na podstawie wyników badań w okresie 12-24 godzin?
- 4) W pracy nie doszukałem się uzasadnienia, co stało za przesłanką zastosowania β -cyclodextrine. Czy Doktorant mógłby wytłumaczyć co stało za wyborem tej substancji?

4. Uwagi szczegółowe

Błędy stylistyczne zdarzają się w pracy bardzo rzadko. Bardzo niewiele jest także błędów językowych i redaktorskich. Te, które zwróciły moją uwagę to:

1. Tabela 6. Wartości odnoszące się do parametrów (np. średnicy porów) nie powinny być podane z dokładnością do 4 miejsc po przecinku. Jaki jest błąd pomiaru?
2. Strona 8, wiersz 23, jest „luz”, powinno być „lub”
3. Opisy na rysunkach nr 3, 22, 55, 60 są nieczytelne.

Chciałbym zaznaczyć, że przedstawione przeze mnie uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy.

5. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy ważnego obszaru badawczego związanego z wytwarzaniem i charakteryzacją materiałów do chemicznej i elektrochemicznej konwersji związków pod kątem wytwarzania nowoczesnych paliw, w tym wodoru i paliw syntetycznych. Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji, pomimo uwag krytycznych, należy stwierdzić, że Autor wykazał się bardzo dobrym opanowaniem warsztatu badawczego, zarówno w odniesieniu do technik wytwarzania, jak i badania materiałów. Pozwoliło to Doktorantowi w sposób prawidłowy zrealizować zaplanowane w pracy zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, a wskutek tego zrealizować założony cel pracy.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr. inż. Patryka Błaszczaka pt. „Nanostructural ceramic-bimetallic materials for efficient energy conversion” spełnia wszystkie wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej.

W mojej ocenie na wyróżnienie zasługuje wysoki poziom naukowy pracy ujawniający się szczególnie w wyjątkowo wnikliwej analizie właściwości i zjawisk materiałowych za pomocą licznych, zaawansowanych technik badawczych. Wysoki poziom naukowy dodatkowo potwierdzają liczne publikacje w renomowanych czasopismach, dotyczące bezpośrednio tematyki pracy, w których Doktorant jest „pierwszym autorem”. Pozostałe publikacje, w których Doktorant jest współautorem, również w ujęciu szerszym, dotyczą tematyki pracy. Fakt ten dodatkowo potwierdza szeroką wiedzę i kompetencje Doktoranta.

Biorąc pod uwagę powyższe, wnioskuję o wyróżnienie pracy.



Tomasz Wejrzanowski