



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. inż. Wojciech Zając, prof. AGH
Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 12-617-47-51
e-mail: wojciech.zajac@agh.edu.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	18.11.2025
L.dz.	011/2025
Podpis	<i>[Signature]</i>

Kraków, 11 listopada 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Błaszczaka pt. „Nanostructural ceramic-bimetallic materials for efficient energy conversion”

1) Podstawa opracowania

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej na podstawie art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

2) Tematyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Patryka Błaszczaka zatytułowana „Nanostructural ceramic-bimetallic materials for efficient Energy conversion” została przygotowana w Politechnice Gdańskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Beaty Bochentyn. Rozprawa dotyczy opracowania metody wytwarzania i modyfikacji nanostrukturizowanych katalizatorów jako elektrod dla ogniw stałotlenkowych pracujących w trybie elektrolizera pary wodnej i CO₂.

Podjęta tematyka blisko wiąże się z rozwojem metod wytwarzania paliw syntetycznych, metod ograniczania emisji ditlenku węgla i energetyką wodorową, a o jej aktualności świadczy liczba artykułów w czasopismach naukowych oraz zgodność z uchwaloną w 2021 roku „Polską Strategią Wodorową” czy ustawą z 2018 roku „O elektromobilności i paliwach alternatywnych”.

3) Charakterystyka rozprawy

Rozprawa ma formę monografii naukowej w języku angielskim i składa się z pięciu rozdziałów. Dwa pierwsze stanowią wprowadzenie do tematyki pracy oraz prezentują aktualny stan wiedzy w jej obszarze. W rozdziale trzecim Autor opisuje zastosowaną metodykę pomiarową, wykorzystane metody badawcze oraz opracowane procedury wytwarzania próbek. Czwarty rozdział stanowi zasadniczą część rozprawy, w której doktorant przedstawia wyniki



przeprowadzonych badań. Pracę zamyka rozdział piąty, zawierający podsumowanie oraz wnioski.

Ponadto rozprawa obejmuje nienumerowane części: przed rozdziałem 1 znajdują się spis treści, streszczenie w języku angielskim i polskim oraz wykaz stosowanych skrótów i symboli, a po rozdziale 5 umieszczono listę publikacji doktoranta, wykaz cytowanych źródeł, a także spisy rysunków i tabel. Całość liczy 154 strony, zawiera 60 rysunków, 6 tabel oraz 279 odnośników do literatury źródłowej.

W rozdziale pierwszym Autor przedstawia motywację do podjęcia badań, precyzuje problem naukowy, który podjął się rozwiązać, oraz formułuje hipotezy i cele pracy. Główną motywacją Autora jest rozwój systemów magazynowania energii typu power-to-gas, umożliwiających konwersję nadmiarowej energii odnawialnej (pochodzącej z instalacji fotowoltaicznych i turbin wiatrowych) w paliwa syntetyczne, takie jak wodór czy metan, z wykorzystaniem procesu elektrolizy. Doktorant zauważa, że główne ograniczenia szerszego zastosowania tego typu układów wynikają z ich wysokiego kosztu, ograniczonej sprawności oraz trwałości.

Podjęty w pracy problem naukowy dotyczy opracowania dwuskładnikowych katalizatorów (przede wszystkim kobaltowo-niklowych) w formie nanostrukturalnej, które pozwoliłyby na poprawę wydajności i stabilności układów elektrolitycznych. Na tej podstawie Autor formułuje hipotezy badawcze, cele pracy oraz określa kamienie milowe.

Głównym celem rozprawy jest wykorzystanie nanostrukturalnych katalizatorów opartych na metalach przejściowych w celu zwiększenia efektywności i stabilności stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych pracujących w trybie wysokotemperaturowego elektrolizera pary wodnej i ditlenku węgla. Autor przyjmuje, że możliwe jest wytworzenie nanocząstek złożonych z dwóch metali przejściowych o ulepszonych właściwościach katalitycznych przy użyciu prostych i skalowalnych metod chemicznych. Ponadto przewiduje, że silne oddziaływanie nanocząstek z podłożem zwiększy ich stabilność, co w efekcie wydłuży żywotność elektrody.

Jako główne kamienie milowe Autor wskazuje:

- opracowanie oryginalnej metody wytwarzania katalizatorów tlenkowych,
- zbadanie otrzymanych katalizatorów w warunkach symulowanych,
- zastosowanie wybranych katalizatorów w konstrukcji ogniw stałotlenkowych,
- ocenę wydajności i stabilności uzyskanych katalizatorów podczas pracy ogniwa,
- opisanie mechanizmu wpływu zastosowanych materiałów na efektywność działania.

Tak sformułowany problem badawczy jest ambitny i dobrze wpisuje się w aktualne światowe trendy naukowe. W mojej ocenie praca została starannie zaplanowana i logicznie podzielona na etapy. Można dostrzec duże doświadczenie doktoranta w projektowym podejściu do badań, co przekłada się na wysoką efektywność procesu badawczego i jego rzetelność naukową.

Drugi rozdział przedstawia zasadę działania ogniw stałotlenkowych, obejmując ich budowę, aspekty termodynamiczne oraz stosowane materiały, ze szczególnym uwzględnieniem elektrolizerów, w tym koelektrolizerów pary wodnej i dwutlenku węgla. Z punktu widzenia celu rozprawy najistotniejsze fragmenty tego rozdziału dotyczą elektrody paliwowej oraz mechanizmów jej degradacji. Pewnym mankamentem tej części pracy jest brak bezpośredniego odniesienia do dotychczasowych osiągnięć w dziedzinie nanoinżynierii katalizatorów reakcji metanacji opartych na metalach przejściowych, a także brak szerszego komentarza wobec bogatej literatury dotyczącej metod infiltracji (por. np. S. He et al. "A critical review of the

nano-structured electrodes of solid oxide cells” Chem. Commun., 2022, 58, 10619, DOI: 10.1039/d2cc03877c oraz S. Kim et al. “A review on infiltration techniques for energy conversion and storage devices: from fundamentals to applications” Sustainable Energy Fuels, 2021, 5, 5024, DOI: 10.1039/d1se00878a).

Rozdział trzeci przedstawia zastosowaną metodykę badawczą, obejmującą techniki charakteryzacji podstawowych właściwości materiałów, pomiary właściwości elektrycznych, szeroko wykorzystane w pracy techniki synchrotronowe, obliczenia termodynamiczne stanów równowagi, a także metody pomiaru pracy ogniw SOC i wydajności katalitycznej. Rozdział kończy opis metod syntezy materiałów, stanowiących zasadniczy element całej rozprawy.

Opis zastosowanych technik badawczych jest zwięzły, rzeczowy i pozwala na pełne odtworzenie przeprowadzonych badań. Warto podkreślić, że zastosowany zestaw metod jest wyjątkowo szeroki i, obok standardowych procedur fizykochemicznych i elektrochemicznych, obejmuje również najnowocześniejsze techniki wymagające dostępu do dużej infrastruktury badawczej — takie jak rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (XAS), skaningowa transmisyjna mikroskopia rentgenowska (STXM) czy wysokociśnieniowa spektroskopia fotoelektronów (NAP-XPS). Świadczy to o dużej aktywności i skuteczności doktoranta w pozyskiwaniu dostępu do zaawansowanych technik pomiarowych, umożliwiających uzyskanie precyzyjnego wglądu w strukturę wytwarzanych materiałów oraz w mechanizmy zachodzących procesów.

Rozdział czwarty, zatytułowany „Results and discussion”, został podzielony na trzy części:

4.1. “Influence of nanometric catalysts on methanation and methane reforming”: Ta część zawiera opis impregnacji nano-CeO₂ roztworami azotanów metali przejściowych: Mn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, z dodatkiem β-cyklodekstryny, a także analizę składu fazowego i mikrostruktury uzyskanych materiałów, pomiary profili temperaturowych redukcji i utleniania oraz ocenę aktywności katalitycznej w reakcji metanacji CO.

Chociaż ten podrozdział nie zawiera wyników badań katalizatorów dwuskładnikowych ani testów materiałów w ogniwach SOC, to jednak pozwala ocenić wpływ opracowanej procedury wytwarzania katalizatorów na ich morfologię, oddziaływania z podłożem oraz aktywność katalityczną w reakcji metanacji. Potwierdzono doniesienia literaturowe dotyczące wysokiej aktywności katalitycznej niklu i kobaltu, a także wykazano, że β-cyklodekstryna zwiększa dyspersję katalizatora oraz jego oddziaływanie z nośnikiem, w tym przypadku nanometrycznym CeO₂. Zaobserwowano ponadto, że pozostałe katalizatory – mangan, żelazo i miedź – nie wykazują aktywności katalitycznej w badanym układzie. Pewnym mankamentem jest brak odniesień do wcześniejszych pracy opisujących wykorzystanie β-cyklodekstryny przy wytwarzaniu nanocząstek, por. np. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04117>, czy <https://doi.org/10.1002/mdp2.75>.

4.2. “Modification of SOEC with nanoparticles performing coelectrolysis and methanation”: W tej części Autor prezentuje wyniki badań dotyczących impregnacji kompozytu Ni-YSZ roztworami azotanów metali przejściowych: Mn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, z dodatkiem β-cyklodekstryny. Przedstawiono analizę składu fazowego i mikrostruktury uzyskanych próbek, określono stan chemiczny metali po impregnacji Ni-YSZ metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) w warunkach wysokiej próżni dla próbek impregnowanych Co(NO₃)₂, a także analizę w warunkach zbliżonych do rzeczywistych (0,1 mbar, 500°C, mieszanina H₂:CO₂ = 1:1, 20% H₂O) dla próbek impregnowanych Mn(NO₃)₂.

Zaprezentowano również charakterystyki prądowo-napięciowe dla ogniów SOC pracujących w trybie ogniwa paliwowego i elektrolizera, analizę rozkładu czasów relaksacji dla elektrod paliwowych Ni-YSZ impregnowanych $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, wyniki badań spektroskopii absorpcji rentgenowskiej (XAS), obserwacje mikrostruktury elektrod po impregnacji oraz profile utleniania i redukcji dla próbek impregnowanych $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Dodatkowo Autor przedstawił analizę procesów starzenia po 12 godzinach pracy dla próbki Ni-YSZ impregnowanej $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Ta część rozprawy w najpełniejszym stopniu odnosi się do celów pracy. Autor wykorzystuje szeroki zestaw technik pomiarowych, aby określić morfologię i stan chemiczny badanych elektrod Ni-YSZ po procesie impregnacji $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, wykazując znaczącą poprawę wydajności elektrolizera oraz selektywności reakcji w kierunku tworzenia metanu. Wykazano, że kobalt wprowadzony do układu oddziałuje z powierzchniowymi warstwami niklu, tworząc mieszane układy tlenkowe, co może przyczyniać się do zwiększenia stabilności opracowanych elektrod. Pewnym mankamentem tej części pracy jest zróżnicowany dobór próbek do poszczególnych metod pomiarowych, co utrudnia jednoznaczną interpretację przyczyn korzystnych efektów obserwowanych dla impregnacji związkami kobaltu i mniejszej aktywności w przypadku pozostałych metali. Kolejną wadą jest brak porównania uzyskanych efektywności i selektywności elektrolizy i metanacji z wynikami publikowanymi przez innych autorów na zbliżonych elektrodach.

4.3. “Suppression of degradation in nanostructured fuel electrode”: W tej części opisano wytwarzanie kompozytów Ni-YSZ metodą współstrącania z użyciem surfaktantów CTAB i Pluronic P123. Przedstawiono badania składu fazowego i mikrostruktury otrzymanych próbek, wyniki analizy termicznej rozkładu prekursora, badania procesu redukcji NiO w kompozycie, a także pomiary porowatości, rozszerzalności cieplnej i przewodnictwa elektrycznego uzyskanych materiałów.

Podrozdział ten prezentuje alternatywne podejście do wytwarzania elektrod paliwowych – Autor zastosował metodę współstrącania zamiast wcześniejszej metody impregnacji. W rozdziale nie odniesiono się jednak do zmian efektywności ani stabilności uzyskanych elektrod w porównaniu z materiałami opisanymi w podrozdziałach 4.1 i 4.2. Choć przedstawione wyniki dotyczą opracowania elektrody paliwowej ogniwa SOC, a ich charakter jest oryginalny i interesujący, to jednak rozdział ten wydaje się być wątkiem pobocznym i nie odnosi się bezpośrednio do głównych celów, hipotez i kamieni milowych rozprawy.

Rozdział piąty stanowi podsumowanie oraz zestawienie najważniejszych wniosków z przeprowadzonych badań.

Praca została napisana zrozumiałym językiem, z zachowaniem poprawności terminów i oznaczeń. Niemniej w kilku miejscach drobne korekty stylistyczne, językowe i skróty mogłyby dodatkowo poprawić płynność odbioru głównego toku wyводу. Jakość przedstawionych rysunków i tabel nie budzi zastrzeżeń, a szeroki zakres cytowanej literatury świadczy o bardzo dobrej znajomości tematyki badawczej przez Autora.

4) Ocena merytoryczna

W mojej opinii, najważniejszymi spośród przedstawionych w rozprawie wyników uzyskanych przez mgr. inż. Patryka Błaszczaka są:

- opracowanie oryginalnej metody wytwarzania katalizatorów metalicznych, w tym dwuskładnikowych, z wykorzystaniem metody impregnacji w obecności β -cyklodekstryny, charakteryzujących się wysoką wydajnością i selektywnością w reakcji metanacji CO,
- wieloaspektowy opis mechanizmu oddziaływania nanocząstek metalicznych z nośnikami CeO_2 i Ni-YSZ,
- opracowanie metody modyfikacji elektrody paliwowej ogniwa SOC poprzez wprowadzenie na powierzchnię cermetu Ni-YSZ nanocząstek kobaltu, co umożliwiło uzyskanie stabilnej pracy ogniwa przy wysokiej wydajności w trybie elektrolizera pary wodnej i dwutlenku węgla.

Oceniam, że praca stanowi cenny wkład w rozwój materiałów dla ogniw stałotlenkowych, w szczególności dla elektrolizerów pary wodnej i dwutlenku węgla. O dużym znaczeniu i aktualności prowadzonych badań świadczy liczba publikacji i cytowań w renomowanych czasopismach naukowych, jakie zgromadził doktorant już na wczesnym etapie kariery: 20 publikacji (w tym w pięciu jako pierwszy autor), ponad 220 cytowań oraz indeks Hirscha 12 (dane według *Web of Science*).

Po szczegółowej analizie dysertacji stwierdzam, że stanowi ona oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego, dowodzi szerokiej wiedzy teoretycznej doktoranta oraz potwierdza jego umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

5) Komentarze i pytania

W trakcie lektury rozprawy zauważyłem kilka niejasności oraz otwartych kwestii, które chciałbym poruszyć, prosząc doktoranta o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony:

1. Zgodnie z hipotezą i przyjętą metodyką, opracowane nanostrukturalne katalizatory silnie oddziałują z nośnikiem. W części 4.1 badane katalizatory były naniesione na nanostrukturalny CeO_2 , natomiast w rozdziale 4.2 na mikrostrukturalny nośnik Ni-YSZ. Jaki jest wpływ rodzaju nośnika na prezentowane wyniki dotyczące aktywności, selektywności i stabilności badanych katalizatorów? Czy wpływ ten ogranicza się jedynie do efektów geometrycznych, czy mogą odgrywać rolę również efekty elektronowe?
2. W kilku miejscach pracy, m.in. w części dotyczącej hipotez, autor podkreśla występowanie efektów synergicznych pomiędzy metalami tworzącymi dwuskładnikowe katalizatory. W jaki sposób na podstawie przedstawionych wyników można rozróżnić, czy obserwowane efekty mają charakter synergiczny, czy jedynie addytywny?
3. W rozdziale 4.2 autor postuluje powstawanie w trakcie impregnacji cermetu Ni-YSZ roztworem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mieszanych tlenków $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$ o strukturze spinelu NiCo_2O_4 . Proszę o komentarz dotyczący spodziewanego wpływu obecności takich układów tlenkowych na działanie elektrody paliwowej elektrolizera, biorąc pod uwagę, że w atmosferze redukcyjnej najprawdopodobniej spinel ten będzie ulegał rozkładowi do odpowiednich metali.
4. Jednym z kluczowych parametrów pracy elektrolizera jest temperatura. Jaka jest optymalna temperatura pracy opracowanych koelektrolizerów pary wodnej i

dwutlenku węgla, biorąc pod jednocześnie uwagę przesunięcie stanu równowagi reakcji metanacji, efektywność katalizatora oraz przewodnictwo elektrolitu stałego?

5. Odnosząc się do danych przedstawionych na rysunku 34, proszę o komentarz, dlaczego uzyskane wartości ilorazu reakcji Q dla reakcji metanacji CO_2 i CO są ponad 10^5 razy większe niż stała równowagi dla tych procesów, a efekt ten utrzymuje się w szerokim zakresie temperatur 300–700°C, nawet tam gdzie układ powinien szybko osiągać równowagę. Czy jest to efekt równowagowy, czy dynamiczny?
6. Wydaje się, że przy interpretacji danych przedstawionych na rysunkach 55 i 56 (krzywe TGA) Autor nie uwzględnił zmian masy i efektów cieplnych związanych z rozkładem wodorotlenków i tlenowodorotlenków powstających w trakcie współstrącania kationów Zr^{4+} , Y^{3+} i Ni^{2+} oraz związanym z tym wydzielaniem wody strukturalnej, a odnosi się jedynie do suszenia i eliminacji wody związanej fizycznie. Proszę o komentarz, dlaczego w interpretacji nie uwzględniono procesu rozkładu wodorotlenków, który powinien stanowić główną przyczynę obserwowanej zmiany masy układu.
7. Jedną z motywacji Autora do podjęcia badań było opracowanie tańszych zamienników katalizatorów bazujących na metalach szlachetnych. Tymczasem wytypowane metale, nikiel i kobalt, również znajdują się na zdefiniowanej przez Unię Europejską liście surowców krytycznych. W tym kontekście proszę o komentarz, jaka jest opinia autora na temat możliwości opracowania katalizatorów niewykorzystujących surowców krytycznych, przy zastosowaniu zaproponowanego podejścia, tj. katalizatorów wieloskładnikowych silnie oddziałujących z aktywnym nośnikiem.

Postawione powyżej pytania nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy ani znaczenia uzyskanych wyników. Mają one na celu jedynie pogłębienie dyskusji naukowej i umożliwienie pełniejszego zrozumienia przedstawionych rezultatów.

6) Wniosek końcowy

Na podstawie powyższego mogę z stwierdzić, że przedstawiana do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Patryka Błaszczaka spełnia wymogi stawiane w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Autora, wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie opracowania katalizatorów dla elektrody paliwowej ogniwa stałotlenkowych pracujących w trybie elektrolizera pary wodnej i dwutlenku węgla.

Biorąc to wszystko pod uwagę wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie pracy do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Podpis recenzenta

