RPW/44884/2026 P
Data:2026-10-12

dr hab. inż. Marcin Słoma, prof. ucz.
Politechnika Warszawska
Wydział Mechatroniki
ul. św. A. Boboli 8
02-525 Warszawa

06.10.2026 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY DYSCYPLINY AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE, POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Tytuł rozprawy: **Development and characterization of advanced materials for next generation solid oxide cells.**

Autor rozprawy: **mgr inż. Bartłomiej Lemieszek**

Promotor rozprawy: **dr hab. inż. Sebastian Molin**

1. Jaki jest problem naukowy (teza) rozprawy i czy został on trafnie i jasno sformułowany?

Tytuł rozprawy doktorskiej „Opracowanie i charakteryzacja zaawansowanych materiałów do nowej generacji ogniw ze stałym tlenkiem" definiuje zakres realizacji prac w celu rozwiązania problemu naukowego nastawionego na charakterystykę właściwości materiałowych tlenków stosowanych na powłoki elektrod stosowanych w średnio- i niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. Stoi to w zgodzie z zaproponowanym celem pracy w rozdziale 8 na stronie 54, gdzie autor nakierowuje tok badawczy na opracowanie i charakterystykę materiałów aktywnych elektrochemicznie dla tlenkowych ogniw paliwowych pracujących w niskich temperaturach (poniżej 700°C), które nie są częstym celem badań przedstawianych w literaturze światowej. Aby spełnić te założenia autor skupił się na określeniu wpływu parametrów technologicznych procesu syntezy warstw na wybrane właściwości strukturalne, elektryczne i elektrochemiczne, a także na zjawisko korozji w środowisku ogniwa. To jednoznacznie definiuje, że praca ma charakter doświadczalny i technologiczny z pogranicza technologii elektroniki, elektrotechniki i inżynierii materiałowej.

Tak zbudowane podstawy pozwoliły na zdefiniowanie dwóch hipotez badawczych dla opracowywanych i badanych warstw o różnym składzie chemicznym. Pierwsza z nich zakłada, że możliwe jest opracowanie i wytworzenie ochronnych powłok na bazie związków CMFO blokujących dyfuzję chromu w metalowych interkonektorach stosowanych w średniotemperaturowych ogniwach tlenkowych. Druga hipoteza zakłada, że aktywność elektrochemiczna redukcji tlenu w niskotemperaturowych ogniwach tlenkowych pracujących w temperaturze ≤600 °C może zostać zwiększona poprzez optymalizację procesu wytwarzania elektrod tlenowych opartych na jonowo-elektronowych materiałach przewodzących, takich jak LSC i PrO_x. Obie hipotezy opatrzone są dodatkowym wyjaśnieniem spodziewanych zjawisk a także odniesieniem do publikacji autora, w których zamieszczone są wyniki badań w danej tematyce. Hipotezy te zostały trafnie sformułowane. Zastrzeżenia można mieć do pochodzenia tych hipotez. W tym układzie hipotezy niejako wynikają z wyników otrzymanych doświadczeń opisanych w wymienionych publikacjach. Oczekiwane byłoby pełniejsze wyjaśnienie pochodzenia tych hipotez w odniesieniu do zjawisk opisywanych w literaturze naukowej lub z wcześniejszych obserwacji własnych dokonanych przez doktoranta.

2. Czy autor rozwiązał postawiony problem i czy użył do tego właściwych metod dowodząc, że posiadł umiejętności związane z metodyką i metodologią prowadzenia badań naukowych?

W ogólnym ujęciu autor rozprawy poprawnie poradził sobie z rozwiązaniem postawionego problemu naukowego. Stosując odpowiednie techniki syntezy materiałów i wytwarzania powłok ochronnych (elektrolityczne, zol-żel, elektroforezę, fotopolimeryzację, powlekanie wirowe, i ich modyfikacje), procesy dodatkowe jak wygrzewanie, gazy osłonowe czy próżnię a na dalszym etapie stosując wybranie techniki obserwacji, analizy składu i mikrostruktury, pomiary parametrów elektrycznych i elektrochemicznych powłok, a także analizując zjawiska korozji w środowisku aktywnego ogniwa, oraz ewaluując potencjalne praktyczne zastosowania w demonstracyjnym ogniwie paliwowym, doktorant wykazał odpowiednie umiejętności w zakresie metodologii problemu naukowego i metodyki prac badawczych.

W bardziej szczegółowym ujęciu doktorant zaproponował szereg badań dla grupy materiałów tlenkowych o potencjalne zastosowania na warstwy ochronne. Wśród tych materiałów przebadano La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3 i Gd_2O_3 nakładane powlekaniem elektrochemicznym na podłoża ze stali nierdzewnej Crofer 22 APU. Otrzymane powłoki dodatkowo poddawane były wygrzewaniu w temperaturze 400°C. Drugim materiałem były związki tlenkowe CMFO ($CuMn_{1.7}Fe_{0.3}O_4$) otrzymywane w procesie zol-żel z substratów w postaci soli metali. Otrzymane materiały dodatkowo poddawane były wygrzewaniu w temperaturze 400°C, rozdrabniane oraz dodatkowo wygrzewane w postaci proszkowej w 800°C. Powłoki nanoszono techniką elektroforetyczną z zawiesin rozpuszczalnikowych, a następnie wygrzewano w atmosferze redukującej w 800°C i utleniającej w 900°C. Mimo braku precyzyjnej informacji należy zakładać że te powłoki były nakładane na ten sam rodzaj podłoża Crofer 22 APU, co wcześniejsze próbki tlenkowe. Trzecim rodzajem materiałów był LSC ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$) stosowany na elektrody tlenowe nakładane na ceramiczny elektrolit stały CGO. Materiał syntezowany przez fotopolimeryzację z soli metali z dodatkiem substancji fotoaktywatorów nakładany był wielowarstwowo na CGO, i wygrzewany w temperaturach od 400°C do 1000°C. Podobną metodą otrzymywano powłoki z PrOx. Ostatecznie analogiczną metodą przygotowywano elektrody nasączone o szkielecie CGO, z dodatkiem LSC, PrOx, a także kompozytu LCS:PrOx. W tym wypadku dodatkowo stosowano zmodyfikowaną technikę zol-żel (Pechnini) a także technikę powlekania natryskowego. Dobór tych technik wytwarzania materiałów oraz w szczególności powłok nie jest do końca uzasadniony i wymagałby szerszego wyjaśnienia na podstawie jakich kryteriów dobierano poszczególne techniki do danych rodzajów powłok, a także jak parametry procesowe wpływały na właściwości i wydajność pracy w ogniwach poszczególnych powłok.

Do charakterystyki morfologii warstw zastosowano między innymi obserwacje technikami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), rengenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS), spektroskopii ramanowskiej, podczerwiennej spektroskopii fourierowskiej (FTIR), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii EDS). Szereg pomiarów parametrów elektrycznych i elektrochemicznych powłok o rożnym składzie dotyczył między innymi pomiarów rezystancji powierzchniowej z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), pomiarów rezystancji metodą czteropunktową z dedykowaną dla dwuwymiarowych struktur metodą van der Pauwa, a także rozszerzonej techniki EIS o analizę rozkładów czasów relaksacji (DRT). Szczegółowego wyjaśnienie wymagałoby wybranie tych konkretnych metod do pomiaru parametrów elektrycznych powłok. Dodatkowo przeprowadzono termograwimetryczne pomiary określające podatność na korozję powłok w podwyższonych temperaturach. Ostatecznie opracowane materiały badano na stanowisku symulowanego ogniwa paliwowego gdzie określano m.in. moc a w szczególności gęstość mocy w odniesieniu do gęstości prądu dla powierzchniowych elektrod. Dla ogniw przeprowadzono również analizę spektroskopii impedancyjnej oraz charakterystyki I-V.

3. Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna?

Przedstawiona tematyka opracowania nowych rozwiązań dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych wykazuje charakter nowatorski i wpisuje się w aktualne trendy rozwoju dyscypliny naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne. Wyraźnym obszarem jest zastosowanie materiałów elektrochemicznych dla ogniw paliwowych pracujących w temperaturach obniżonych (≤700 °C), co stanowi istotny wkład w rozwój technologii przetwarzania i przechowywania energii z odnawialnych źródeł. Wprawdzie ogniwa wysokotemperaturowe są przedmiotem badań od wielu lat, to z racji na wymagania komercjalizacji i redukcji kosztów operacyjnych, rozwiązanie problemów związanych z degradacją materiałów przy wyższych temperaturach stanowi imponujące osiągnięcie nie odbiegające od najnowocześniejszych osiągnięć światowych jednostek badawczych.
Szczególnym aspektem pracy jest wytwarzanie warstw barierowych blokujących dyfuzję chromu dla metalowych interkonektorów, które przeżywa intensywny rozwój w ostatniej dekadzie zarówno za sprawą poszukiwania trwałych rozwiązań dla długoterminowej stabilności ogniw, jak i konieczności opracowania metod produkcyjnych skalowalnych ekonomicznie. Przedstawione w rozprawie rozwiązania warstw barierowych doskonale wpisują się w ten trend, prezentując alternatywne podejście umożliwiające uzyskanie interkonektorów o znacznie wydłużonej żywotności. Parametry takie jak skuteczna blokada migracji chromu, wysokie przewodnictwo elektryczne, stabilność termiczna przy zachowaniu kompatybilności współczynnika rozszerzalności cieplnej, przy jednoczesnym opracowaniu procesów wytwarzania zarówno precyzyjnych warstw ochronnych jak i elektrod wielkopowierzchniowych stanowi dobrą alternatywę dla innych trendów w obszarze ogniw tlenkowych, gdzie często tak zrównoważone parametry są trudne do osiągnięcia jednocześnie.
Należy nadmienić, że do tej pory niewiele doniesień literaturowych przedstawia tak rozbudowane badania w obszarze optymalizacji elektrod tlenowych opartych na przewodnikach mieszanych jonowo-elektronowych takich jak LSC i PrO_x dla pracy w niskich temperaturach. Kilka publikacji obejmowało pokrewne tematyki, jak warstwy elektrodowe dla ogniw wysokotemperaturowych, jednak nie były to rozwiązania kompleksowe integrujące materiały, procesy technologiczne i charakterystykę elektrochemiczną, co podkreśla nowatorskość i aktualność przeprowadzonych badań.

4. Na czym polega oryginalny dorobek autora i jakie jest jego znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki?

Dorobek naukowy autora związany z tematyką rozprawy opublikowany został w 5 artykułach z recenzowanych czasopismach naukowych (punktowanych od 70 do 200, MNiSW). W rozprawie przedstawiony jest szeroki front badań naukowych prowadzących do syntezy i ceny funkcjonalności powłok ochronnych dla elektrod w ogniwach paliwowych. Otrzymywane warstwy odznaczają się specyficznymi właściwościami elektrycznymi, elektrochemicznymi i odpornością na korozję. Wiele z badań zostało przeprowadzonych we współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi, jednak dominująca część prac badawczych jest autorskim dziełem doktoranta. W chwili rozpoczęcia prac i zdefiniowania problemu badawczego nie istniały doniesienia literaturowe, które w podobnym zakresie jak w tej rozprawie zajmowały się zastosowaniem analogicznych powłok w tematyce ogniw paliwowych, choć pewne doniesienia wymienione w rozprawie sugerowały możliwość takiego zastosowania. **Należy podkreślić, że doktorant trafnie wybrał oryginalny kierunek badań w tej tematyce.**

Jednym z głównych osiągnięć przedstawionych rozpraw jest wytworzenie serii ochronnych powłok blokujących dyfuzję chromu dla metalowych interkonektorów w ogniwach tlenkowych, z zastosowaniem rzadziej stosowanych materiałów na bazie tlenków La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3 i Gd_2O_3 i związku CMFO. **Zastosowanie obu tych podejść znacząco przyczynia się do postępu rozwiązań**

technicznych w obszarze długoterminowej stabilności ogniw oraz pozwala na szerszą charakterystykę materiałów w obszarze badawczym i aplikacyjnym. Analiza wpływu parametrów procesu nakładania powłok ma również istotny wkład w rozwój badań naukowych nad tego rodzaju materiałami. **Wnioski z obserwacji pozwoliły na demonstrację możliwości uzyskania stabilnej wartości rezystancji powierzchniowej poniżej 10 mΩ·cm² po 4000 godzinach utleniania w 700 °C, co stanowi istotny wkład do stanu wiedzy**, jednak wymagałoby szerszego wyjaśnienia mechanizmów degradacji w dłuższej skali czasowej.

Drugim istotnym osiągnięciem jest optymalizacją elektrod tlenowych dla niskotemperaturowych ogniw, ze szczególnym naciskiem na materiały przewodzące jonowo-elektronowe takie jak LSC i PrO_x. W szczególności należy odnotować wykorzystanie zaawansowanych technik obserwacyjnych do **opisu faz częściowo amorficznych LSC, co nie było wcześniej raportowane w literaturze dla takich materiałów** i stanowi istotny wkład metodologiczny. Na szczególną uwagę zasługują badania nad **wytworzeniem elektrod tlenowych z częściowo amorficznego LSC i samodzielnego PrO_x, wraz z charakterystyką parametrów pracy takich elektrod**, które nie są poruszane w literaturze światowej w takim zakresie. Podobnie ma się sprawa z zastosowaniem podejścia **nasączania szkieletu CGO dla kompozytów PrO_x:LSC. To podejście również nie jest zbyt często opisywane w literaturze, a z racji wysokiej aktywności elektrochemicznej uzyskanej przy stosunkowo niskich temperaturach (400–600 °C)**, stanowi ciekawe rozwiązanie polepszające wydajność tego rodzaju struktur.

Zgodnie z przedstawionym zakresem publikacji, autor odegrał kluczową rolę w znaczącej części etapów badawczych. Odpowiadał za przygotowanie prekursorów, osadzanie warstw, kalibrację procesów, eksperymenty korozyjne krótko- i długoterminowe, pomiary SEM-EDS, ASR, XRD, Raman, XPS, przewodnictwo metodą Van der Pauw oraz charakterystykę XAFS. Jako korespondujący autor odpowiadał za skład artykułów i przygotowanie odpowiedzi na recenzje, co świadczy o dojrzałości naukowej.

Należy jednak nadmienić, że w niektórych przypadkach mechanizmy degradacji materiałów wymagają szerszego wyjaśnienia. Analiza zmiany stanu utlenienia manganu w CMFO sugeruje możliwe procesy degradacji, jednak nie jest w pełni wyjaśniony ich wpływ na długoterminową stabilność powyżej 4000 godzin. Podobnie, obserwacja zwiększonej rezystancji polaryzacyjnej w czasie dla elektrod LSC i PrO_x, mimo początkowej stabilności, wymagałaby głębszej analizy kinetycznej procesów dekompozycji. Bliższe wyjaśnienie tych aspektów oraz możliwość rozwinięcia tematyki w kierunku badań powyżej 5000 godzin mogłoby bardziej naświetlić oryginalny wkład autora w rozwój tej tematyki i jej znaczenie dla komercjalizacji technologii SOC.

Rezultaty badań przedstawione w rozprawie oraz zaproponowane procesy technologiczne będące rozwiązaniem postawionego problemu badawczego, stanowią cenny wkład w obszar związany z materiałami stosowanymi do wytwarzania wydajnych ogniw paliwowych, a tym samym dowodzą posiadanych umiejętności doktoranta pozwalających na metodyczne prowadzenie badań naukowych.

5. Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy autora, wiedzy na zaawansowanym poziomie, o charakterze podstawowym dla dziedziny nauk technicznych oraz o charakterze szczegółowym, odpowiadającej obszarowi prowadzonych badań naukowych

Autor wykazał się szeroką znajomością zagadnień w obszarze materiałów elektrochemicznych dla energetyki, technologią wytwarzania ogniw paliwowych, zakresem wytwarzania warstw funkcjonalnych w tym w szczególności warstw barierowych oraz elektrod tlenowych. Doskonale porusza się też w zagadnieniach podstawowych i zaawansowanych pomiarów, i charakterystyki parametrów elektrycznych i elektrochemicznych istotnych z punktu widzenia zastosowań w

systemach magazynowania i przetwarzania energii. W ujęciu szczegółowym autor doskonale zgłębił zagadnienia wytwarzania i optymalizacji warstw ochronnych na podłoża metaliczne w warunkach wysokotemperaturowych. Wymagało to zgłębienia takich obszarów badawczych jak synteza warstw tlenkowych technikami elektrolitycznymi, zol-żel i innymi, analiza parametrów elektrycznych i odporności korozyjnej, opracowanie i optymalizacja parametrów procesu nakładania powłok kompozytowych LSC:PrO_x, dobór materiałów i procesów w celu wytworzenia struktur aktywnych ogniw wraz ze zbadaniem ich parametrów pracy, a także zgłębienie obszarów analizy strukturalnej i spektroskopowej (XRD, SEM-EDS, ASR, XAFS, Raman, FTIR) dla zastosowań w niskotemperaturowej konwersji energii.

6. Czy rozprawa obejmuje najnowsze osiągnięcia nauki i świadczy o znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej, której dotyczy?

Przeprowadzona analiza literatury źródłowej świadczy o doskonałej znajomości tematu przez autora. Wyczerpująca analiza stanu wiedzy ogólnoświatowej w poruszanej w rozprawie tematyce zawarta została w 7 rozdziałach na 38 stronach. W toku prac autor zapoznał się z najnowszymi zagadnieniami dotyczącymi historii i rozwoju technik wytwarzania ogniw paliwowych, zasad ich działania, w tym składników strukturalnych takich jak elektrody (anoda, katoda), elektrolity i interkonektory, zagadnień strat napięciowych, straty omowe i straty koncentracji, a także zaawansowanych technik pomiarowych jak elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Autor szczegółowo poznał zagadnienia materiałowe dla ogniw, w szczególności ochronne powłoki na interkonektory metaliczne oparte na tlenkach ziem rzadkich i spinelu $CuMn_2O_4$ oraz jego pochodnych, a także elektrody tlenowe na bazie LSC lub PrO_x dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Większość pozycji bibliograficznych jest datowana po 2000 r., z tego wiele z nich datowane jest na ostatnią dekadę, choć można odnaleźć też publikacje datowane na lata starsze, głownie odnoszące się do podstawowych właściwości materiałów i ogniw. Przeprowadzona analiza jednoznacznie wskazuje, że tematyka jest nowatorska i nie jest szeroko opisywana w literaturze.

7. Jakie są wady i słabe strony rozprawy?

Niewielka liczba niedociągnięć lub elementów przytoczonych i opisanych w sposób niewystarczający nie ma negatywnego wpływu na całościowy odbiór rozprawy i dokonania doktoranta. Od razu jednak należy podkreślić, że zbiór publikacji opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych został już pozytywnie oceniony przez niezależnych recenzentów międzynarodowych, więc wymienione tu niedociągnięcia dotyczą głównie treści przedstawionej rozprawy złożonej z analizy stanu wiedzy i streszczonego opisu przeprowadzonych prac wraz z uzyskanymi wynikami. Wśród kilku niedociągnięć przede wszystkim należy wskazać, że streszczenie osiągnięć doktoranta jest wyjątkowo ubogo przygotowane. Choć wyniki przedstawione w załączonych publikacjach bronią się same, to skrócone opisy przeprowadzonych w nich pracach badawczych a w szczególności uzyskanych wyników są bardzo skąpe. W szczególności brakuje tu wartościowych wniosków z przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników. Tak samo brakuje informacji o krokach prowadzących do uzyskania ostatecznych funkcjonalnych powłok, co z pewnością wymagało wielu etapów optymalizacyjnych dla procesów powlekania. Przedstawienie takich wyników nawet w formacie tabeli ułatwiłoby zapoznanie się z szerszymi dokonaniami doktoranta, które zapewne nie są opisane szczegółowo w publikacjach. W pracy znajdują się też nieścisłość w przedstawieniu parametrów fizycznych, w szczególności gęstości prądu oznaczonej jako „I" we wzorze 23 opisującym gęstość mocy, gdzie zwykle ten parametr oznaczany jest jako „J" aby nie mylić z natężeniem prądu, które w reszcie pracy określane jest literą „I".

8. Do której z kategorii Recenzent zalicza rozprawę.

Na wysokie uznanie zasługuje dorobek publikacyjny autora, zarówno ten bezpośrednio związany z rozprawą (5 publikacji z listy JCR). Biorąc pod uwagę wysoki poziom osiągnięć naukowych mgr. inż. Bartłomieja Lemieszka przedstawionych w rozprawie „Development and characterization of advanced materials for next generation solid oxide cells.", której dotyczy ta recenzja, należy podkreślić, że **spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorski z nadmiarem i wyraźnie wykraczająca poza poziom przeciętny.** Z uwagi na bogaty wysoki paziom naukowy rozprawy i dorobek naukowy doktoranta potwierdzony opublikowaniem wyników prac badawczych związanych z rozprawą w pięciu czasopismach z listy JCR, z czego aż trzy z nich mają przypisaną punktację 140 a jedna 200 na liście opracowanej przez MNiSW, **zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy**.

MARCIN SOMA