

Prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji
i Informatyki
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Łysik-Figat
pt. „Wielowarstwowa katoda węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowana
dodatkiem srebra”

Pismem RPW/2426/2022 Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, prof. Małgorzaty Lewandowskiej, z dnia 22.02.2022 roku otrzymałem do recenzji rozprawę doktorską mgr inż. Aleksandry Łysik-Figat pt. „Wielowarstwowa katoda węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowana dodatkiem srebra”. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. PW, zaś promotorem pomocniczym dr inż. Karol Cwieka.

Rozprawa jest napisana po polsku i składa się z jedenastu rozdziałów - w sumie 113 stron formatu B6. Rozdział pierwszy stanowi wprowadzenie do tematu rozprawy, zaś drugi analizę stanu zagadnienia. Kolejne 2 krótkie rozdziały opisują genezę pracy oraz cel naukowy i zakres pracy. Rozdział 5 wpisuje się w zasadniczą część rozprawy i opisuje materiały i metody wytwarzania ogniw węglanowych. W rozdziale 6 znajdujemy opis stosowanych przez Doktorantkę metod badawczych. Rozdział 7 uzupełnia zasadniczą część rozprawy o wyniki badawcze i ich analizę. Następnie w rozprawie znajduje się krótkie podsumowanie, bibliografia oraz spisy rysunków i tabel. W rozprawie nienumerowane rozdziały obejmują spis treści oraz streszczenie po polsku i angielsku. Rozprawa nie zawiera zestawienia użytych skrótów. Podsumowując, rozprawa nie odbiega swoją zawartością od typowego układu rozpraw doktorskich.

7

Problem naukowy rozprawy

Na stronie 43 rozprawy doktorskiej Autorka wskazuje, że celem pracy jest zaprojektowanie, wytworzenie i charakteryzacja wielowarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego zmodyfikowanego dodatkiem srebra. Uważam, że cel rozprawy jest jednoznacznie postawiony. Autorka rozprawy nie zdecydowała się na postawienie hipotez rozprawy, co jest podejściem dość powszechnym. Należy jednak zauważyć, że rozprawy zawierające hipotezy naukowe bardziej uwypuklają osiągnięcia naukowe Autora. Warto również wskazać na przyszłość, że postawienie hipotezy naukowej jest zasadniczym kryterium oceny wniosków badawczych.

Podejście Autora do osiągnięcia celów pracy

Autorka rozprawy podeszła do realizacji celów w sposób eksperymentalny. Wytworzyła jedno-, dwu- i trójwarstwowe katody węglanowego ogniwa paliwowego różniące się, w szczególności, grubością srebra w warstwie przypowierzchniowej. Dla wytworzonych struktur przeprowadziła badania mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz zbadała przewodność elektryczną wytworzonych warstw w funkcji temperatury. Wytworzone struktury posłużyły również do zbudowania węglanowych ogniw paliwowych, które zostały przebadane pod względem wydajności w dwóch różnych stanowiskach pomiarowych (stanowiska w Instytucie Techniki Ciepłej oraz w Sintef) różniących się szybkością przepływu gazów katodowych i anodowych. Węglanowe ogniwa paliwowe poddane zostały również testom elektrochemicznym z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej. Mikrostruktury katod po testach wydajności zostały zobrazowane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. W ocenie recenzenta Autorka rozprawy podeszła do osiągnięcia celów pracy w sposób systematyczny oraz prawidłowy.

Aktualność tematyki rozprawy

Rozprawa dotyczy badania materiałów katodowych dla węglanowych ogniw paliwowych. Doniesienia literaturowe wskazują, że katody stanowią główne ograniczenie dla ich wydajności. Opracowanie efektywniej katody pozwoliłoby na obniżenie nadpotencjału katody, co w efekcie poprawiłoby wydajność węglanowych ogniw paliwowych. Dlatego tematyka rozprawy jest aktualna i doskonale wpisuje się w rozwój przyrządów konwersji energii. Projektowanie, wytworzenie i charakteryzacja takich struktur wchodzi w zakres

tematyczny dyscypliny inżynieria materiałowa dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych dla klasyfikacji obowiązującej od 1 października 2018.

Rozprawa na tle współczesnych doniesień literatury

W rozprawie Autorka cytuje prawie 150 pozycji literaturowych. Zdecydowana większość z nich pochodzi z ostatnich 10 lat i obejmuje najważniejsze pozycje literatury przedmiotu. Autorka w swojej pracy dosyć szczegółowo przedstawiła również osiągnięcia publikacyjne naukowców z Politechniki Warszawskiej, którzy są w zasadzie jedynym zespołem w Polsce prowadzący na światowym poziomie naukowymi badaniami w tematyce węglanowych ogniw paliwowych. Uważam, że cytowania są właściwie dobrane i świadczą o dobrej wiedzy Autorki i znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej dotyczącej rozprawy. Można również przypuszczać, że wiedza Autorki w zakresie znajomości literatury tematu jest znacznie szersza, gdyż jedynie w dwóch współautorskich publikacjach doliczyłem się ponad 70 i prawie 90 referencji.

Wady, słabe strony rozprawy oraz inne uwagi

Rozprawa napisana jest starannie i bez błędów językowych i interpunkcyjnych, rysunki czytelne, choć niektóre są zbyt zminiaturyzowane (np. 7.24, 7.25, 7.26, 7.27). Jedyne błędy, które zwracają uwagę, to przedrostek w jednostkach przewodności na stronie 75 oraz jednostki oporności w Tabeli 7.3.

Czytając rozprawę doktorską nasunęło mi się kilka pytań:

- Autorka przeprowadziła bardzo szczegółową analizę procesów elektrochemicznych zachodzących podczas pracy węglanowych ogniw paliwowych zawierających badaną strukturę katodową na podstawie interpretacji widm impedancyjnych. Z opisu przeprowadzenia eksperymentu można wywnioskować, że pomiary impedancyjne były przeprowadzone przy OCV. Oznacza to, że znaczącego ograniczenia procesu transportu masy nie należy się spodziewać. Ponadto, w punkcie pracy OCV katoda z anodą wymienia się miejscami w każdym okresie przebiegu sinusoidalnego. Zatem widmo impedancyjne zawiera również informację o procesie koelektrolizy wody i dwutlenku węgla, co może (ale nie musi) znacząco wpłynąć na przebieg widma impedancyjnego. Bez dokładniejszych badań trudno spekulować, czy taka sytuacja miała miejsce. Warto jednak w przyszłości przeprowadzać pomiary w innym punkcie pracy, np. 0,7 V vs. anody, który zapewni pracę

ogniwa jedynie w trybie ogniwa paliwowego. Należy tutaj dodać, że na parametry pomiarów impedancyjnych Autorka zapewne nie miała wpływu (pomiaru wykonane w Sintef).

Analizując strukturę katody KWPCA można zauważyć, że warstwa niklu jest oddzielona od warstwy srebra przestrzenią porowatą w siatce niklowej, która nie jest penetrowana przez elektrolit (patrz opis strona 91 i 92). Autorka twierdzi, że srebro ma „wysoką aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu” (strona 91), co między innymi wyjaśnia najniższe rezystancje uzyskiwane dla tej struktury. Czy jednak zredukowany tlen może migrować skoro nie ma kontaktu z elektrolitem?

- Jak wyjaśnić znaczne zmniejszenie rezystancji transportu masy dla ogniwa z KWPCA w porównaniu do ogniwa z KWP, skoro struktura KWPCA jest mniej porowata niż struktura bez warstwy srebra?
- Dla badanych charakterystyk prądowo napięciowych Autorka wnioskuje o „dobrej stabilności pracy” ogniwa (np. strona 80) obserwując charakter zmian krzywej. Czy nie jest to jednak skrót myślowy? Stabilność pracy ogniwa powinno się raczej odczytywać z charakterystyk rejestrowanych w funkcji czasu pracy ogniwa pod stałym obciążeniem.
- Recenzent czuje pewien niedosyt związany z brakiem porównania w rozprawie otrzymanych wyników z wynikami dla „the state of the art” tego typu ogniwa. Czy podczas obrony można prosić o takie odniesienie.

Wskazane pytania nie umniejszają jakości naukowej recenzowanej pracy.

Oryginalny dorobek Autorki

Do oryginalnego dorobku Autorki zaliczam:

- Przygotowanie i kompleksowe przebadanie struktur katodowych z warstwą srebra, które charakteryzowały się najmniejszymi rezystancjami w porównaniu do innych struktur.

Ponadto należy nadmienić, że Autorka rozprawy posiada dorobek publikacyjny. Zgodnie z bazą Scopus Autorka rozprawy jest współautorem w 4 publikacjach JCR, z których w 1 publikacji jest wiodącym współautorem. Trzy z tych publikacji są ściśle powiązane z rozprawą doktorską:

- K. Ćwieka, A. Lysik, T. Wejrzanowski, T. Norby, W. Xing, Journal of Power Sources 500 (2021) 229949, w której przedstawiono wyniki z pomiarów ogniwa paliwowego, w tym impedancyjne.

- A. Lysik, T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, J. Milewski, F.M.B. Marques, T. Norby, W. Xing, International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020), 19847-19857, w której przedstawiono wyniki z pomiarów ogniw paliwowych dla wybranych warstw.
- T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, A. Lysik, S. Haj Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, C.-G. Lee, International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 25719-25732, w której przedstawiono proces optymalizacji mikrostruktury katod ogniw paliwowych niezawierających srebra – brak wyników badań w treści rozprawy.

Wszystkie czasopisma należą do uznanych czasopism dyscypliny. Dorobek publikacyjny Autorki spełnia oczekiwania stawiane kandydatom do stopnia doktora.

Podsumowanie

Uważam, że rozprawa spełnia określone Art. 13.1. ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym warunki i wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Gdańsk, 11.04.2022 r.



Piotr Jasiński