

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 15.03.2022

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

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

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Warszawskiej

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Łysik poświęcona jest modyfikacji niklowej katody węglanowego ogniwa paliwowego w kierunku poprawy jej parametrów użytkowych, a co za tym idzie całego ogniwa.

Szybki wzrost liczby ludności na świecie oraz wzrost gospodarczy generują stale rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną. W XXI wieku jesteśmy świadkami gwałtownej zmiany w strategii pozyskiwania energii elektrycznej na rzecz tzw. odnawialnych źródeł energii. Wynika to w głównej mierze z niestabilności dostaw i kurczenia się zasobów surowców naturalnych, będących podstawą obecnej energetyki, a także wymagań dotyczących klimatu tj. konieczności ograniczenia emisji tzw. gazów cieplarnianych. W tym zakresie duże nadzieje pokłada się obecnie w wykorzystaniu różnego rodzaju ogniw paliwowych. Ogniwo paliwowe to układ zdolny do konwersji energii pozyskanej na drodze elektrochemicznych reakcji Red-Ox do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Tak duże zainteresowanie ogniwami paliwowymi związane jest z ich niewątpliwymi zaletami tj. wysoką jakością dostarczanej energii, wysoką sprawnością energetyczną, prostotą w modularnej budowie i obsłudze, cichą



i niskoemisyjną pracą oraz elastycznością w stosowaniu różnych paliw, w tym biopaliw. Obecnie znanych jest wiele rodzajów ogniw paliwowych znajdujących zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, niemniej jednak z punktu widzenia próby zastąpienia konwencjonalnych źródeł energii, najbardziej interesującą grupą, są tzw. ogniwa wysokotemperaturowe pracujące w temperaturze powyżej 600 °C. Do tej grupy ogniw należą węglanowe ogniwa paliwowe, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. Wykorzystanie wysokotemperaturowych ogniw paliwowych niesie ze sobą wiele korzyści tj. przede wszystkim możliwość uzyskania większej mocy i sprawności oraz obniżenie „czułości” na zanieczyszczenia stosowanego paliwa. Z drugiej jednak strony wysoka temperatura generuje wiele problemów związanych przede wszystkim z korozją stosowanych materiałów. Każda pojedyncza komórka ogniwa paliwowego składa się z odpowiedniego elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwoma elektrodami - anodą i katodą. W przypadku węglanowego ogniwa paliwowego elektrolit stanowi (najczęściej) mieszanina węglanów litu i potasu umieszczona w osnowie z porowatej ceramiki z glinianu litu. W temperaturze pracy ogniwa (600 – 650 °C) elektrolit znajduje się w stanie ciekłym. Aby możliwe było wypełnienie osnowy elektrolitem musi ona spełniać szereg kryteriów związanych z całkowitą porowatością oraz wielkością porów. Odpowiednie parametry porowatości są konieczne dla zapewnienia utrzymania elektrolitu wewnątrz osnowy oraz transportu jonów. Równie restrykcyjne, odnośnie odpowiedniej porowatości, są wymagania dotyczące elektrod pomiędzy którymi umieszczany jest elektrolit w osnowie. W tego typu ogniwach anodę stanowi nikiel lub stop niklu i ceru natomiast katoda zbudowana jest ze spieku NiO. Odpowiedni dobór porowatości tych elementów ogniwa jest kluczowy z punktu widzenia transportu masy poprzez elektrodę oraz infiltrację przez eutektyczną mieszaninę stopionych węglanów stanowiących elektrolit.

Głównym czynnikiem ograniczającym rozwój technologii węglanowych ogniw paliwowych jest ich niewystarczająca wydajność, będąca w głównej mierze konsekwencją zbyt niskiej szybkości zachodzenia reakcji redukcji tlenu na katodzie. Zatem to konstrukcja katody stanowi główny czynnik ograniczający możliwą do uzyskania wysoką wydajność węglanowego ogniwa paliwowego.

W związku z czym, za cel pracy przyjęto zaprojektowanie i wytworzenie nowej katody węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowanej dodatkiem srebra, zapewniającej wzrost jego wydajności. Tak sformułowany cel pracy jest bardzo ambitny i jednocześnie niezwykle trudny do realizacji ze względu na właściwości, które jednocześnie musi spełniać katoda tj. przede wszystkim musi charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą, wysoką porowatością otwartą, odpowiednią średnicą oraz rozkładem wielkości porów, wysoką przewodnością elektryczną oraz stabilnością termo-chemiczną w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego. Są to często rozbieżne wymagania, co sprawia, że bardzo trudno jest dobrać odpowiedni materiał, który sprosta powyższym wymaganiom. Stąd też wymaga to odpowiedniej wiedzy i precyzyjnego zaplanowania realizacji badań. Autorka, bazując na doświadczeniu grupy badawczej w której pracuje, zaproponowała przezwycięzenie wspomnianych powyżej trudności poprzez modyfikację dwuwarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego poprzez wprowadzenie warstwy srebra. Zabieg ten ma w głównej mierze poprawić przewodność elektryczną katody oraz poprawić szybkość zachodzenia procesu redukcji tlenu, będące jednymi z bolączek tego typu elektrod.

Podjęcie takiego tematu uważam za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarnego punktu widzenia.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku typowych, jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w tradycyjnej formie tj. monografii.

2. Ocena merytoryczna pracy

W trzech pierwszych rozdziałach przedstawiono syntetyczną analizę literatury związanej z tematyką pracy. Autorka w całej dysertacji uwzględniła 147 pozycji literaturowych, z których praktycznie wszystkie opublikowane są po 2010 roku, w tym większość w ostatnich pięciu latach. Świadczy to dobitnie zarówno o ich „świeżości” jak i aktualności podjętej przez Doktorantkę tematyki. W tej części pracy Autorka pokusiła się o analizę zmian rynku energetycznego w Polsce i na świecie oraz wynikających z tego konsekwencjach związanych z perspektywami, a właściwie koniecznością,

rozwoju tzw. technologii niskoemisyjnych. Na tym tle przedstawiła szczegółowo technologię węglanowych ogniw paliwowych skupiając się na jej niewątpliwych zaletach, ale jednocześnie nie zapominając o wadach i związanych z tym ograniczeniach w powszechnej komercjalizacji. Krytyczne spojrzenie na technologię węglanowych ogniw paliwowych pozwoliło Autorce zdiagnozować główne problemy z nią związane i zaproponować rozwiązania, mające na celu wyeliminowanie lub przynajmniej ograniczenie zdiagnozowanych problemów.

Podsumowując, lektura pierwszej części, przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, pozwala łatwo zrozumieć czym kierowała się Autorka proponując modyfikację wielowarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego poprzez wprowadzenie dodatku srebra. Zważywszy na własności srebra tj. przede wszystkim jego niską oporność oraz własności katalityczne powinno to znacząco poprawić parametry fizyko-chemiczne projektowanych katod. W tym miejscu trzeba jednak pamiętać, że wprowadzenie srebra z pewnością doprowadzi do zmniejszenia ogólnej porowatości otwartej materiału, co będzie miało niekorzystny wpływ z punktu widzenia transportu masy i gazów. Zatem konieczne jest wyważenie zysków w postaci spodziewanego wzrostu przewodności elektrycznej i przyspieszania zachodzących reakcji oraz strat wynikających ze spodziewanego spadku ogólnej porowatości materiału.

Analiza literatury pozwoliła Doktorantce na sformułowanie w czwartym rozdziale celu i zakresu pracy. Podstawowym celem pracy było *„zaprojektowanie, wytworzenie i charakteryzacja wielowarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowanej dodatkiem srebra, zapewniającej wzrost jego wydajności”*. Ponadto szczegółowo sformułowano zakres pracy, który obejmował:

- wytworzenie dwuwarstwowych katod na bazie niklu i pianki niklowej oraz innowacyjnych katod trójwarstwowych będących ich modyfikacją, polegającą na wytworzeniu dodatkowej warstwy srebra o różnej grubości,
- szczegółową charakterystykę mikrostruktury oraz własności fizyko-chemicznych otrzymanych katod,
- ocenę parametrów eksploatacyjnych otrzymanych na ich bazie ogniw.

Zasadniczą część rozprawy doktorskiej stanowią rozdziały 5-8, stanowiące opis przeprowadzonych eksperymentów związanych z otrzymywaniem zaprojektowanych materiałów oraz wyników badań ich mikrostruktury (porowatość) i własności fizykochemicznych, w tym przede wszystkim przewodności elektrycznej w funkcji temperatury oraz badań wydajności ogniwa paliwowego pracującego przy różnych przepływach gazów reakcyjnych.

W pierwszych rozdziałach części doświadczalnej pracy w bardzo jasny, a przy okazji plastyczny sposób opisano cały przebieg procesu otrzymywania wszystkich zaplanowanych elektrod oraz podstawy zastosowanych metod badawczych z uwzględnieniem warunków w jakich prowadzone były poszczególne badania. Tak przejrzysty sposób przedstawienia przeprowadzonych eksperymentów jest dużym ułatwieniem dla czytelnika w zorientowaniu się czym różnią się od siebie otrzymane elektrody oraz w jakim celu je otrzymano i badano.

Najważniejszy z naukowego punktu widzenia jest rozdział 7 przedstawiający wyniki badań zarówno materiałów wyjściowych, które posłużyły do otrzymania zaplanowanych elektrod, jak i wyniki badań finalnych produktów. Prace badawcze rozpoczęto od otrzymania (metodą *tape-casting*) oraz scharakteryzowania dwuwarstwowej katody oraz elektrod trójwarstwowych będących jej modyfikacją polegającą na nałożeniu (również metodą *tape-casting*) dodatkowej warstwy srebra o trzech różnych grubościach. Przeprowadzone badania mikrostruktury (SEM + badania porowatości) elektrod otrzymanych w wyniku precyzyjnie zaplanowanej obróbki termicznej, pozwoliły stwierdzić, że wszystkie otrzymane materiały spełniają warunki stawiane katodom węglanowych ogniw paliwowych odnośnie odpowiedniej porowatości i charakteru porów. Badania te pozwoliły również na ocenę wpływu warunków otrzymywania dodatkowej warstwy srebra na jej jakość i grubość. We wszystkich trzech przypadkach otrzymano dobrej jakości warstwy srebra z systematycznie wzrastającą grubością będącą konsekwencją odpowiedniej nastawy ostrza podczas procesu formowania.

Z punktu widzenia założeń całej rozprawy doktorskiej kluczowe są badania przewodności elektrycznej otrzymanych materiałów, a w szczególności te

przeprowadzone w funkcji temperatury, tak aby maksymalnie odwzorować warunki pracy katod. Pozwoliły one wykazać, że najlepszymi parametrami charakteryzuje się katoda z pośrednią grubością warstwy. Wprowadzenie srebra, zgodnie z założeniami, pozwoliło na znaczącą poprawę przewodności elektrycznej otrzymanej katody, w zakresie temperatur RT – 650 °C, w stosunku do katody dwuwarstwowej, co daje nadzieję, a właściwie gwarancję, na znaczącą poprawę wydajności ogniwa węglanowego z taką katodą.

Weryfikacja tego nastąpiła poprzez szczegółowe badania wydajności ogniw zbudowanych na bazie otrzymanych katod. Badania wydajności w postaci charakterystyk napięcia oraz gęstości mocy w funkcji gęstości prądu przy niskim przepływie gazów reakcyjnych pozwoliły jednoznacznie wykazać, że elektroda dwuwarstwowa oraz trójwarstwowa (poza elektrodą o najmniejszej grubości warstwy srebra) zapewniają stabilną pracę zbudowanych ogniw na porównywalnym poziomie. Zarejestrowana, dla powyższych układów, wartość maksymalnej gęstości mocy wykazała że katody z większą zawartością srebra pozwalają na jej wzrost o 12%, w odniesieniu do katody dwuwarstwowej. Na tym etapie zakończyła się selekcja otrzymanych materiałów trójwarstwowych pod kątem ich przydatności w charakterze katody węglanowego ogniwa paliwowego tj. w związku z identycznym wzrostem maksymalnej gęstości mocy ogniw, ze względów czysto ekonomicznych wybrano katodę o pośredniej grubości warstwy srebra i dla niej kontynuowano kolejne badania. Polegały one na określeniu wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych oraz szczegółowych badaniach metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz określeniu mikrostruktury katody po eksploatacji (SEM). Badania te zostały bardzo ciekawie zaplanowane, gdyż przeprowadzono je dla docelowej elektrody trójwarstwowej jak również dla zwykłej katody niklowej, katody niklowej z warstwą srebra oraz katody niklowej na piance. Takie podejście pozwoliło na określenie wpływu poszczególnych składowych materiału na wydajności węglanowego ogniwa paliwowego, co zważywszy na złożoność procesów zachodzących na katodzie jest niezwykle istotne.

Przeprowadzone badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych wykazały, że katoda trójwarstwowa zapewnia

najbardziej stabilną pracę ogniwa i dodatkowo pozwala na uzyskanie największego wzrostu wartości maksymalnej gęstości mocy w porównaniu ze zwykłą katodą niklową.

Szczególnie interesujące i „treściwe” z naukowego punktu widzenia są badania właściwości elektrochemicznych otrzymanych katod, przeprowadzone z wykorzystaniem metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w zależności od składu mieszaniny gazów dostarczanych podczas badania do układu pomiarowego. Badania te pozwoliły na jednoznaczne wykazanie korzyści płynących z zastosowania pianki niklowej oraz warstwy srebra (elektrody dwuwarstwowe) na parametry eksploatacyjne katody niklowej. Co najistotniejsze wykazano, że zaprojektowana i otrzymana elektroda trójwarstwowa łączy w sobie wszystkie zalety związane z wprowadzeniem pianki niklowej i srebra czyli charakteryzuje się zwiększoną przewodnością elektryczną oraz zmniejszonymi oporami kontaktowymi, wysoką przepuszczalnością dla reagentów gazowych oraz wysoką aktywnością katalityczną w reakcji redukcji tlenu.

Uzupełnieniem badań własności elektrochemicznych były badania stabilności mikrostruktury otrzymanych elektrod po procesie eksploatacji. Na podstawie szczegółowych badań SEM jednoznacznie wykazano stabilność otrzymanych układów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego.

Podsumowując tą część pracy można stwierdzić, że przeprowadzone badania mikrostruktury oraz własności fizyko-chemicznych otrzymanych materiałów jednoznacznie wskazują na ich duży potencjał w charakterze katod węglanowego ogniwa paliwowego.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne i kompleksowe podejście do otrzymywania oraz badania innowacyjnych elektrod węglanowego ogniwa paliwowego. Praca napisana jest w bardzo klarowny i przejrzysty sposób. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie inżynierii materiałowej jak i chemii. Szczegółowy opis przeprowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów oraz bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż trudno z nimi polemizować.

Recenzowana praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Praca jest praktycznie czysta od uchybień edytorsko-gramatycznych - znalazłem zaledwie kilka takowych.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienił bym następujące:

- 1) Co Doktorantka rozumie pod pojęciem mikrostruktury i struktury? W pracy pojęcia te używane są zamiennie. Jednak według mnie nie są to pojęcia tożsame. Liczę w tym względzie na dyskusję i potwierdzenie moich przekonań lub przekonanie mnie do nawrócenia się.
- 2) W pracy dodatkową warstwę srebra naniesiono metodą *tape-castingu*. Moim zdaniem znacznie prostsze i skuteczniejsze byłoby naniesie wspomnianej warstwy metodą elektroforetycznego osadzania (EPD). Elektroda dwuwarstwowa przewodzi przecież prąd, więc metoda EDP wydaje się być idealna do naniesienia warstwy srebra o bardzo dobrej jakości i kontrolowanej grubości.
- 3) Przy badaniu mikrostruktury brakuje mi widm EDS potwierdzających skład chemiczny opisywanych elementów. Szczególnie ciekawe byłoby przedstawienie map rozkładu poszczególnych pierwiastków.
- 4) Na stronie 76 czytamy „*Do temperatur o wartości ok. 200°C oraz ok. 300°C, wzrost przewodności odpowiednio katod KWP i KWPCA_01 oraz KWPCA_02 i 03 jest niewielki*”. Proszę o komentarz czemu tak jest?
- 5) Strona 77. Druga linia od dołu. Błąd w oznaczeniu elektrod – jest „*...trójwarstwowymi KWPCA_01, 02...*” a powinno być trójwarstwowymi KWPCA_02, 03...
- 6) Strona 83 (i nie tylko) „*Natomiast, w przypadku katod, nie pokrytych warstwą srebra (K, KWP), wraz z obniżaniem pO_2 , zmienne pCO_2 ma coraz większy wpływ na zarejestrowane dla nich widma spektroskopowe*” Nie wypada a powiedziałbym nawet, zważywszy na wysoki poziom recenzowanej pracy, że

nie wolno traktować widm jak obrazków. Zmiany pO_2 , pCO_2 wpływają na zmianę konkretnych własności, a zmiany na widmach są tylko tego konsekwencją.

- 7) W odnośnikach literaturowych pozycja 62 i 67 są tożsame – dotyczy to publikacji własnych Autorki i w moim przekonaniu wynika z błędu podczas kopiowania.

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy również podkreślić, bogaty jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pani mgr inż. Aleksandry Łysik, na który składa się 5 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych (o bardzo wysokim IF), ściśle związanych z tematyką rozprawy - Journal of Power Sources (2) i International Journal of Hydrogen Energy (3).

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Łysik do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej.

Jednocześnie z uwagi na bardzo wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy oraz nieprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Silwan Bociu