

Szczecin, 22.03.2022

Prof. dr hab. inż. Urszula NARKIEWICZ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry ŁYSIK-FIGAT

**pt. "Wielowarstwowa katoda węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowana
dodatkiem srebra"**

wykonanej pod kierunkiem dr inż. hab. Tomasza Wejrzanowskiego, prof. uczelni
i promotora pomocniczego dr inż. Karola Ćwieki

Recenzja wykonana dla Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice
Warszawskiej (pismo z dn. 22.02.2022)

Wybór tematyki pracy

Jednym z najważniejszych obecnie wyzwań światowych jest zaspokojenie rosnących potrzeb energetycznych ludzkości w sposób wydajny, tani i bezpieczny dla środowiska. W obliczu szybkiego wyczerpywanie się paliw kopalnych oraz ich negatywnego wpływu na środowisko (zanieczyszczenie atmosfery oraz przyczynianie się do ocieplenia klimatu), stale poszukuje się innych źródeł energii. Fuzja jądrowa jest ciągle na wczesnym etapie rozwoju technologii, a rozwój tradycyjnej energetyki jądrowej spotyka się często ze sprzeciwem społecznym. Mniej kontrowersji budzą różne alternatywne odnawialne źródła energii, ale z kolei ich wydajność jest zmienna w czasie i niewystarczająca. Perspektywiczne alternatywne

źródło energii stanowią ogniwa paliwowe, które są znacznie bardziej bezpieczne dla środowiska i osiągają coraz lepsze wydajności.

W związku z powyższym, praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Łysik-Figat dotycząca ulepszenia katody węglanowego ogniwa paliwowego doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze i technologiczne.

Praca została wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Tomasza Wejrzanowskiego, prof. uczelni, cieszącego się uznaniem eksperta w zakresie projektowania i wytwarzania wysokowydajnych materiałów dla węglanowych ogniw paliwowych.

Cel i zakres rozprawy

Autorka postawiła tezę, że dodatek srebra do wielowarstwowej katody niklowej ogniwa paliwowego przyczyni się do wzrostu jego wydajności.

Zakres rozprawy obejmował zaprojektowanie, wytworzenie i scharakteryzowanie elektrod niklowych modyfikowanych srebrem. Głównym narzędziem służącym do badania mikrostruktury otrzymanych materiałów bezpośrednio po ich wytworzeniu oraz po eksploatacji była mikroskopia skaningowa. Doktorantka badała przewodność elektryczną otrzymanych materiałów w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury. Pomiarów osiągowość ogniwa w warunkach rzeczywistych wykonano dla dwóch różnych natężeń przepływu gazu.

Do badania właściwości elektrochemicznych oraz pomiaru składowych oporów wewnętrznych zastosowano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.

Strona edytorska i merytoryczna rozprawy

Rozprawa liczy 113 stron i odnosi się do 147 pozycji literaturowych, z których większość pochodzi z ostatnich lat. Spis literatury został przygotowany w staranny sposób, a przy odnoszeniu się do stron internetowych za każdym razem podano datę dostępu do nich. Praca jest starannie zredagowana, a ilustracje w niej zamieszczone są dobrej jakości.

Doktorantka rozpoczyna część literaturową pracy od zwięzłej analizy polskiego i światowego rynku energetycznego, po czym przechodzi do opisu ogniw paliwowych, ich klasyfikacji, stosowanych technologii oraz ich światowego rynku. Osobny rozdział części literaturowej jest poświęcony tematowi rozprawy, czyli ogniwom węglanowym. Autorka

opisuje szczegółowo budowę i schemat działania takiego ogniwa, konkludując, że limitujący etap całego procesu stanowi najwolniejsza reakcja katodowa, a więc celowe są modyfikacje katody prowadzące do wzrostu jej aktywności. Doktorantka opisuje kolejno wpływ różnych pierwiastków i związków stosowanych do modyfikacji katod: tytanu, kobaltu, litu, magnezu, tlenku itru, ceru, lantanu, złożonych tlenków ziem rzadkich, tlenków bizmutu domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich oraz srebra, poświęcając każdemu z tych modyfikatorów osobny podrozdział, co skutecznie porządkuje ten fragment rozprawy. Jest natomiast pewna niespójność w tytułach tych podrozdziałów, ponieważ większość modyfikatorów (jak kobalt, lit, magnez, niob, cer, lantan) była stosowana w postaci tlenków, a nie metali, podczas gdy tylko niektóre podrozdziały są zatytułowane jako tlenki (np. tlenek itru).

Na str. 24 zamiast „...przeprowadzono symulacje z pierwszych zasad (*ab initio*) w skali atomowej...” z pewnością byłoby napisać : „...przeprowadzono symulacje metodą *ab initio* w skali atomowej...”

Część literaturową rozprawy kończy podsumowanie działania różnych modyfikatorów zestawione w postaci tabeli oraz rozdział zatytułowany „Geneza pracy na tle nowoczesnych rozwiązań materiałowych”. Zestawienie w postaci tabeli ułatwia czytelnikowi szybkie porównanie działania różnych modyfikatorów. Większość z nich ma pozytywny wpływ na trwałość ogniwa poprzez zmniejszenie rozpuszczalności materiału katody w warunkach pracy ogniwa. Niektóre modyfikatory, w tym również wybrane przez Doktorantkę srebro, powodują spadek oporności katody i wzrost maksymalnej gęstości mocy w trakcie pracy ogniwa.

W części doświadczalnej pracy Autorka opisała sposób wytwarzania referencyjnych katod niklowych, a następnie ich modyfikacji srebrem w postaci proszku. Mam w związku z tym pytanie – czy oprócz proszku srebra Doktorantka rozważała możliwość impregnacji katod roztworem związku srebra, np. azotanem? Jakich wyników należałoby się spodziewać stosując taką opcję?

Przy badaniu wydajności otrzymanych węglanowych ogniw paliwowych stosowano dwie różne wielkości natężenia przepływu gazu – 2,5 ml/min/cm² oraz 20-krotnie większe – 50 ml/min/cm², przy czym w tym drugim przypadku uzyskano 2,5 razy większą wartość maksymalnej gęstości mocy. Czy badania te były wykonywane w tych samych warunkach, to znaczy czy jedyną zmienną było natężenie przepływu gazu?

Doktorantka tłumaczy wzrost maksymalnej gęstości mocy w przypadku większego natężenia przepływu gazu tym, że w warunkach wysokich przepływów gazów reakcyjnych na powierzchni katody występuje „naddatek tlenu”. Czy mogłabym prosić o wyjaśnienie tej kwestii w trakcie obrony?

Chciałam ponadto prosić o wyjaśnienie, dlaczego stosowano takie, a nie inne stężenia gazów procesowych. Doktorantka pisze, że zmiany ciśnienia parcjalnego tlenu miały większy wpływ na wydajność ogniwa, niż zmiany ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla, a czy stosunek stężenia tlenu do wodoru ma znaczenie? Czy w przypadku anody konieczne jest rozcieńczanie wodoru dwutlenkiem węgla?

Wszystkie powyższe pytania wynikają jedynie z ciekawości recenzenta i w żadnym razie nie wpływają na moją ocenę jakości rozprawy, która jest bardzo wysoka.

Doktorantka osiągnęła zamierzony cel rozprawy, uzyskując wzrost mocy ogniwa paliwowych poprzez modyfikację katody niklowej srebrem. Badania otrzymanych materiałów po eksploatacji wykazały brak zmian struktury i uszkodzeń mechanicznych, co mogłoby dyskwalifikować ich zastosowanie w ogniwach. Autorka nie wymienia tego w podsumowaniu pracy, a jest to ważny wniosek użytkowy.

Ocena końcowa

Pani mgr inż. Aleksandra Łysik-Figat w pełni zrealizowała zamierzony cel badawczy, opracowując technologię otrzymywania katod niklowych ogniwa paliwowego modyfikowanych srebrem, uzyskując w ten sposób znacznie lepsze właściwości od katod niemodyfikowanych. Autorka we właściwy sposób opisała zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski.

Ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska w przewodzie doktorskim Pani mgr inż. Aleksandry Łysik-Figat w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, spełnia w mojej opinii wymogi określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Narkiewicz

