

Warszawa, 15-10-2018

dr hab. inż. Marcin Pisarek

Laboratorium Analizy Powierzchni

Instytut Chemii Fizycznej PAN

ul. Kasprzaka 44/52

01-224 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej magistra inżyniera Karola Ćwieka

Praca doktorska Pana mgr inż. Karola Ćwieka pt. „Projektowanie mikrostruktury elektrod węglanowego ogniwa paliwowego” jest pracą eksperymentalną z aspektami technologicznymi, która obejmowała swoim zakresem wytworzenie elektrod o odpowiedniej mikrostrukturze celem poprawienia efektywności ogniw paliwowych ze stopionym węglanem. W obecnych czasach podjęta tematyka pracy jest niezwykle istotna z powodu coraz większej, w skali globalnej, konsumpcji energii, a co za tym idzie poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii oraz optymalizacji technologii już istniejących.

Węglanowe ogniwa paliwowe należą do grupy wysokotemperaturowych ogniw pracujących w temperaturze powyżej 600°C, gdzie elektrolitem są zwykle stopione węglany np. Li lub K. W tego typu ogniwach energia elektryczna powstaje w wyniku konwersji energii chemicznej, dlatego tak ważne jest, aby materiały przeznaczone na anody i katody z niklu, tlenku niklu posiadały odpowiednią mikrostrukturę oraz skład chemiczny. Kluczowymi elementami w projektowaniu elektrod są czynniki geometryczne związane z powierzchnią i strukturą materiałów jak porowatość, rozkład wielkości porów, powierzchnia właściwa, a które wpływają na sposób i efektywność zachodzących reakcji chemicznych. Recenzowana praca doktorska obejmuje swoim zakresem wytwarzanie i charakterystykę katod przeznaczonych do ogniw typu MCFC (molten carbonate fuel cell).

Praca doktorska Pana Karola Ćwieka ma standardowy układ i składa się z 10 punktów poprzedzonych spisem treści oraz streszczeniem pracy. Praca zawiera 43 rysunki, w tym schematy, wykresy, zdjęcia, a także 9 tabel, które odnoszą się do części teoretycznej i eksperymentalnej pracy - wyniki badań własnych Autora. Zebrany materiał faktograficzny jest przejrzysty i stanowi cenne uzupełnienie do treści dysertacji. W punktach 1-3 zebrano (27

str.) informacje dotyczące wykorzystania odnawialnych źródeł energii w wytwarzaniu energii w skali globalnej, klasyfikacji ogniw paliwowych z uwzględnieniem ich zalet oraz wad, zakresu stosowalności, a także szczegółowo przedstawiono budowę i zasadę działania węglanowych ogniw paliwowych. Ponadto w części wstępnej pracy Autor skupił swoją uwagę na zagadnieniach związanych z metodami wytwarzania elektrod, optymalizacją ich składu chemicznego i mikrostruktury w kontekście najnowszych doniesień literaturowych jak i wiedzy już ugruntowanej. Podsumowaniem tej części rozprawy doktorskiej było opracowanie genezy pracy na tle nowoczesnych rozwiązań materiałowych stosowanych w ogniwach MCFC, gdzie Autor określił trzy główne powody prowadzenia badań własnych w podjętej tematyce. Na tej podstawie Pan mgr inż. Karol Cwieka sformułował cel naukowy dysertacji oraz zakres prac niezbędnych do jego realizacji, punkt 4-5. W kolejnej części rozprawy, punkt 6, w sposób szczegółowy Autor opisał metody badawcze i pomiarowe jakie wykorzystał w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Zasadniczą część pracy, punkt 7, stanowi obszerny 40 stronicowy rozdział poświęcony wynikom badań własnych, które przedstawione zostały w formie zdjęć, wykresów oraz tabel. Oprócz standardowego opisu badań, Autor pracy starał się prowadzić bieżącą ich dyskusję, co w znaczący sposób ułatwiło analizę otrzymanych danych. Ostatni merytoryczny rozdział, punkt 8, odnosił się do podsumowania pracy, gdzie Autor sformułował wnioski końcowe, które zaprezentował w kolejności od najbardziej ogólnych do szczegółowych. W punkcie 9 Pan mgr inż. Karol Cwieka określił kierunki dalszych badań, które w przyszłości mogłyby przyczynić się do jeszcze skuteczniejszej optymalizacji składu chemicznego oraz mikrostruktury elektrod w węglanowych ogniwach paliwowych w oparciu o dotychczasową wiedzę zdobytą podczas realizacji pracy doktorskiej (niestosowane do tej pory metody badawcze, które mogłyby dać nowe informacje w tym zakresie). Na końcu pracy został zamieszczony spis literatury (punkt 10) liczący 176 pozycji, co świadczy o dobrej znajomości tematyki związanej z pracą przez Autora w świetle dostępnych publikacji oraz źródeł internetowych.

Tak jak wspomniano wcześniej, w oparciu o wiedzę literaturową, Autor rozprawy określił cel pracy, a który dotyczył określenia wpływu mikrostruktury katody na wydajność pracy węglanowego ogniwa paliwowego (aspekt naukowy) w oparciu o wytworzone we własnym zakresie materiały (aspekt technologiczny). Nowe materiały na katody zostały wytworzone w kilkuetapowym procesie prowadzącym do formowania cienkich, porowatych taśm niklowych wytworzonych metodą taape casting, z wykorzystaniem stanowiska laboratoryjnego zbudowanego dla potrzeb realizacji pracy. Aspekt technologiczny okazał się niezwykle

istotny z punktu widzenia założonych celów, ponieważ ilość czynników, które mogą wpłynąć na mikrostrukturę materiału finalnego podczas wytwarzania była stosunkowo duża. Do tych czynników zaliczyć możemy: optymalizację składu gęstwy pod kątem zawartości proszków niklu, granulatu polimerowego oraz mąki (porogeny) z odpowiednimi dodatkami, sposób homogenizacji gęstwy, proces formowania taśm, obróbka cieplna. Biorąc pod uwagę wymienione czynniki Autor rozprawy przeprowadził badania własne dla wytworzonych materiałów, które podzielił na kilka części: pomiar rozkładu wielkości cząstek materiałów proszkowych metodą dyfrakcji laserowej, obserwację morfologii substratów (proszki niklu, porogeny) i mikrostruktur końcowych katod z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, określenia stopnia porowatości wytworzonych katod (metodą Archimedesesa, porozymetrii końcowej, rentgenowskiej mikro-tomografii komputerowej). Wymienione metody badawcze (szczegółowo opisane w punkcie 6 – metody badawcze i pomiarowe) miały przede wszystkim na celu określenie kluczowych parametrów związanych z mikrostrukturą, a które wpływają na parametry pracy ogniwa (moc, wydajność, stabilność) jak: stopień rozwinięcia proszków w stanie wyjściowym – im większy stopień tym większa powierzchnia właściwa elektrody jest do uzyskania (dostępność powierzchni reakcyjnej), porowatość otwarta, która zapewnia swobodny przepływ gazów reakcyjnych, czy rozkład wielkości porów, który jest ważny z punktu widzenia wnikania ciekłego elektrolitu w strukturę elektrod. W tej części pracy (wyniki i ich dyskusja) na podkreślenie zasługuje odpowiednio dobrana i umiejętnie wykorzystana przez Autora liczba metod badawczych. Świadczy to o dobrym warsztacie badawczym i umiejętnościach eksperymentalnych Doktoranta. Pewne zastrzeżenie budzi jednak fakt, że Doktorant nie zdecydowała się w swojej pracy na zastosowanie technik klasycznych jak BET, związanych z wyznaczeniem powierzchni właściwej, średniej średnicy porów. Wówczas informacja o czynnikach geometrycznych związanych z morfologią i strukturą otrzymanych katod byłaby zdecydowanie bardziej bogata. Wydaje się również, że metoda rentgenowskiej mikro-tomografii komputerowej daje zdecydowanie więcej informacji i powinna być szerzej zastosowana przez Autora dla wszystkich rodzajów badanych materiałów. Podsumowując tą część pracy w wyniku przeprowadzonych badań własnych Doktorant wywiązała się z postawionych celów pracy sformułowanych w punkcie 4. Pan mgr inż. Karol Cwieka wykazał, że w wyniku kształtowania mikrostruktury katod węglanowego ogniwa paliwowego (MCFC) poprzez dodatek odpowiedniej ilości wypełniaczy porotwórczych można poprawić wydajność pracy ogniwa. Wiąże się to z uzyskaniem odpowiedniej porowatości otwartej, która zmieniała się w zakresie od około 48% do około 64% w przypadku zastosowania mąki (porogen P1), butyralu

poliwinylu (porogen P2) lub ich mieszaniny, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi oraz zróżnicowanej wielkości porów. Testy w pojedynczym wysokotemperaturowym ogniwie typu MCFC, gdzie elektrolitem była mieszanina węglanów Li i K, a paliwem mieszanina wodoru z dwutlenkiem węgla, wykazały, że dla katody bez dodatku porogenów osiągnięto gęstość mocy na poziomie 37 mW/cm^2 , a dodatek porogenów P1 lub P2 spowodował wzrost mocy do poziomu około 50 mW/cm^2 . Najwyższy wzrost mocy do około 77 mW/cm^2 uzyskano dla mieszaniny porogenów typu P1 i P2. Ponad dwukrotny wzrost mocy w stosunku do katody bez dodatków (taśmy w stanie surowym po obróbce cieplnej) był wynikiem zróżnicowanego rozkładu porów o strukturze wielomodalnej, gdzie duże pory tworzyły ścieżkę łatwego transportu gazów dla reakcji elektrochemicznych, podczas gdy małe pory zapewniały odpowiedni poziom infiltracji elektrolitem tworząc drogi transportu jonów węglanowych. W przypadku katod z porogenami w postaci mikrosfer polimerowych o udziale objętościowym 39 i 56%, które charakteryzowały się regularnym kształtem, niewielkim udziałem substancji organicznej, stosunkowo niewielką gęstością oraz obojętnością chemiczną osiągnięto wyższą maksymalną gęstość mocy dla wszystkich wytworzonych katod niż dla katody w stanie wyjściowym (KP0 – bez dodatku porogenów) oraz komercyjnej katody referencyjnej (KIST). Dla tego typu katod osiągnięto maksymalną moc ogniwa na poziomie 74%, gdzie zawartość porogenów była analogiczna jak dla katody z dodatkiem porogenów P1 i P2. Porowatość otwarta dla tego rodzaju wytworzonych materiałów była na poziomie około 70% w przypadku katod z udziałem objętościowym mikrosfer 39% i około 80% dla katod z udziałem objętościowym mikrosfer 56%. Analiza rozkładu wielkości porów pozwoliła stwierdzić, iż katody z mikrosferami polimerowymi posiadały rozkład wielomodalny, podobny do katody z dodatkiem mąki oraz butyralu poliwinylu. Zaobserwowano trzy frakcje porów około $6 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ i $20\text{-}25 \mu\text{m}$, co sprzyjało wzrostowi gęstości mocy ogniwa.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki badań, chcę podkreślić główne zalety recenzowanej pracy:

- próba powiązania aspektów technologicznych związanych z wytworzeniem katod (optymalizacja składu gęstwy oraz parametrów procesu tape casting) z aspektem naukowym (zaprojektowanie materiałów o odpowiedniej mikrostrukturze i składzie chemicznym),

- pomiar osiągow wytworzonych katod w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, pomiary te realizowano w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej
- dobrze opracowana część wstępna pracy, na podstawie której sformułowano cel i założenia.

Uwagi krytyczne

Przedłożoną pracę oceniam pozytywnie w kategoriach merytorycznych. Tym niemniej chciałbym zwrócić uwagę na pewne nieścisłości oraz wątpliwości, które pojawiły się w pracy.

- Strona 39, 59."Mąka występowała w postaci mieszaniny cząstek o kształcie nieregularnym lub zbliżonym do elipsoidalnego oraz ich aglomeratów. Cząstki o kształcie elipsoidalnym to skrobia".....Składniki niezbędne do przygotowania gęstwy powinny być ściśle zdefiniowane w punkcie 5 pracy (Materiały i metody wytwarzania). Dlaczego Autor zdecydował się na ten typ porogenu, porogonów. Brak takiej informacji w rozprawie doktorskiej.

- Strona 61, błędny opis rysunku 19, czy opis dotyczy proszku niklu czy proszku polimeru PVB?

- strona 61, Wyniki zawarte w tabeli 5 nie są zbieżne z danymi zaprezentowanymi na rys. 20, w szczególności dla porogenu P2 (PVB), gdzie określono średnią wielkość cząstki proszku niklu na $\sim 109 \mu\text{m}$, na rysunku 20 mamy skalę logarytmiczną

- strona 66, opis rysunku 23, ..."Badania wykazały obecność tlenu niklu na powierzchni wszystkich próbek, powstałego in situ w wyniku utleniania....." Przedstawione wyniki analizy EDS pokazują jedynie skład jakościowy badanych powierzchni. Na widmie można zaobserwować wyraźne sygnały tlenu i niklu, co może sugerować o obecności tlenu niklu. W takim przypadku warto byłoby określić stosunek atomowy Ni do O, aby sprawdzić stechiometrię tlenu niklu, lub zastosować inną metodę badawczą np. spektroskopię fotoelektronów.

- strona 67, Autor stwierdził, że zauważył znaczącą redukcję porowatości i wielkości porów dla wytworzonych katod z dodatkiem i bez dodatku porogonów, co jest związane z narastaniem NiO i infiltracją elektrolitem. Na jakiej podstawie sformułowano takie stwierdzenie. Wniosek ten powinien być skorelowany z opisem rys. 23.

- strona 74, Brak charakterystyki dotyczącej mikrosfer polimerowych, jakiego rodzaju jest to polimer i dlaczego taki materiał został użyty jako porogen, w pracy znajduje się tylko ogólny opis. Czy jest materiał standardowy w tego typu aplikacjach?
- strona 77, brak korelacji między danymi pokazanymi na rys. 33 a tabelą nr 7, odnośnie porogenu P3, średnia średnica powinna być około 30 μm
- Wniosek ogólny: Uważam, że aspekt naukowy pracy powinien być jeszcze bardziej wyeksponowany w pracy, brak jest czasami ważnych informacji, które korelowałyby otrzymane wyniki badań ze sobą np. analiza składu chemicznego wytworzonych katod. Te nieścisłości zauważył również sam Autor, przedstawiając punkt w którym opisał kierunki dalszych badań w podjętej tematyce.

Podsumowując uważam, że cele rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Karola Ćwieka zostały zrealizowane. Powyższe uwagi oraz pewne niejasności nie mają wpływu na moją pozytywną opinię o całości pracy, która została wykonana przy dużym nakładzie pracy, a Autor wykazał się w tym względzie należyłą kompetencją. Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pana mgr inż. Karola Ćwieka „Projektowanie mikrostruktury elektrod węglanowego ogniwa paliwowego” wnoszę o dopuszczenie doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą.



Dr hab. inż. Marcin Pisarek