

Szczecin 11.10.2018

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karola **ĆWIEKI**

pt. „**Projektowanie mikrostruktury elektrod węglanowego ogniwa paliwowego**”

wykonanej pod kierunkiem dr hab.inż. Tomasza Wejrzanowskiego, prof. PW  
Recenzję wykonano dla Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (pismo z dn. 04.10/2018)

### Wybór tematyki pracy

Zaspokojenie rosnących potrzeb energetycznych ludzkości w sposób efektywny, tani i bezpieczny dla środowiska to jedno z obecnie najważniejszych wyzwań. Wyczerpywanie się paliw kopalnych i negatywny wpływ ich stosowania na środowisko, obawy związane z bezpieczeństwem stosowania energii jądrowej oraz zmienna w czasie praca alternatywnych źródeł energii powodują, że najbardziej perspektywicznym źródłem energii wydają się być ogniwa paliwowe.

W związku z powyższym, praca doktorska Pana mgr inż. Karola **Ćwieki** dotycząca projektowania elektrod węglanowego ogniwa paliwowego jest bardzo aktualna tak pod względem badawczym, jak i aplikacyjnym, zwłaszcza, że wybrany przez Autora rodzaj ogniwa wykazywał w latach 2011-2013 największy przyrost udziału, jeżeli chodzi o produkcję mocy (rys. 2 b).

### Cel i zakres rozprawy

Celem pracy było określenie wpływu mikrostruktury katody na wydajność pracy węglanowego ogniwa paliwowego.

Cel osiągnięto wytwarzając katody takiego ogniwa różniące się mikrostrukturą i scharakteryzowano je po względem fizykochemicznym oraz przetestowano je w rzeczywistych warunkach pracy.

Zakres rozprawy obejmował:

- budowę stanowiska laboratoryjnego do umożliwiającego wytwarzanie katod
- optymalizację składu gęstw z dodatkiem porogenów organicznych,



- opracowanie schematu obróbki cieplnej taśm w stanie surowym;
- scharakteryzowanie mikrostruktury wytworzonych katod przy użyciu SEM, metody Archimedesesa, porozymetrii rtęciowej i komputerowej analizy obrazu
- przetestowanie węglanowego ogniwa paliwowego w warunkach rzeczywistych
- określenie związku charakterystyki mikrostruktury katod z ich wydajnościami w warunkach pracy ogniwa.

### **Strona edytorska rozprawy**

Recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Karol Ćwieki Liczy 110 stron i odnosi się do 176 pozycji literaturowych, przy czym wszystkie z nich pochodzą z ostatnich kilkunastu lat, co świadczy o aktualności podejmowanej przez Doktoranta tematyki badawczej.

Praca jest starannie zredagowana a zamieszczone w niej ilustracje są dobrej jakości. Bardzo nieliczne są błędy literowe czy interpunkcyjne.

Autor zamieścił w rozprawie przyjazne dla czytelnika i ułatwiające percepcję kolorowe schematy ideowe, obrazujące np. formowanie taśm (rys.7), wytwarzanie katod (rys.10) czy nawet strukturę przedstawiania wyników badań (rys.16).

### **Strona merytoryczna rozprawy**

We wstępie Autor pisze ogólnie o kwestiach energetycznych, po czym przechodzi do ogniw paliwowych, ich rodzajów, wad i zalet. Pierwszy rozdział części literaturowej dotyczy węglanowych ogniw paliwowych, ich budowy i zasady działania, metod wytwarzania, składu chemicznego i mikrostruktury. Kolejny rozdział dotyczy podsumowania stanu badań na świecie dotyczących węglanowych ogniw paliwowych i na tym tle - motywacji do podjęcia badań realizowanych w rozprawie.

Rozdział 4 dotyczy celu i zakresu pracy, a rozdziały 5 i 6 – kolejno materiałów stosowanych w pracy, metod wytwarzania katod ogniwa oraz technik badawczych stosowanych w pracy.

Zasadniczą część rozprawy stanowi rozdział poświęcony omówieniu wyników badań, a kończy ją podsumowanie. Należy docenić, że autor nie ograniczył się do dyskusji otrzymanych wyników, ale na końcu rozprawy pokusił się również o zaproponowanie kierunków przyszłych badań w tym obszarze.

Wydajność pracy elektrod zależy od ich aktywności katalitycznej (a ta z kolei od składu chemicznego i stężenia miejsc aktywnych) oraz od szybkości dyfuzji reagentów, determinowanej porowatością materiału. Doktorant badał wpływ mikroporowatości elementów ogniwa na jego wydajność. Wzrost porowatości osiągnięto poprzez zastosowanie porogénów,



takich jak mąka, butyral poliwinylu i dwa rodzaje mikrosfer polimerowych ( Autor podaje tylko ich nazwy handlowe, nie wiadomo z jakiego polimeru zostały wykonane).

Doktorant podzielił rozprawę na 2 etapy, chronologicznie odpowiadające kolejności przeprowadzanych badań, ale nie było takiej konieczności, ponieważ mikrosfery polimerowe są tu po prostu kolejnym zastosowanym poroginem, o lepszych właściwościach i lepiej kontrolowanej morfologii. Czy w obu etapach pracy stosowano te same proszki niklu? Jeżeli nie, to czym się różniły? A jeżeli się różniły, to być może miało to również (oprócz poroginów) wpływ na finalne właściwości materiałów?

W trakcie obrony proszę o wyjaśnienie, czym kierował się Autor przy wyborze prekursorów i poroginów. Dlaczego zdecydował się na zastosowanie jako prekursora niklu karbonylkowego? Czy brano pod uwagę np. nikiel Raneya albo nikiel otrzymany przez redukcję tlenku otrzymanego na drodze strącania z roztworów soli (w reaktorze solwotermalnym można otrzymać w ten sposób nanocząstki tlenku)?

Do charakteryzowania otrzymanych materiałów Doktorant zastosował adekwatne techniki badawcze, to znaczy mikroskopię elektronową, tomografię komputerową z analizą obrazu oraz porozymetrię rtęciową. Ponieważ, jak słusznie stwierdza Autor, istotna jest nie tylko porowatość, ale również powierzchnia właściwa i stężenie miejsc aktywnych, to metody te można było uzupełnić dodatkowo o wyznaczenie powierzchni właściwej i aktywnej.

W rozdziale 7 zatytułowanym „Wyniki i ich dyskusja” Autor pisze, że w pierwszym etapie prac dokonano optymalizacji kompozycji mas lejnych oraz parametrów procesu odlewania taśm. Na czym polegała optymalizacja i jakie było kryterium optymalizacji? Czy była to porowatość, czy może powierzchnia właściwa, czy uzyskiwana wydajność pracy elektrod?

Doktorant miał w pracy do czynienia z trudnym do analizy układem trójfazowym ciało stałe – ciecz – gaz. Na str. 73 rozprawy podjął próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu przedstawiając różnice pomiędzy strukturą jednomodalną a wielomodalną. Czy są jakieś dowody eksperymentalne, lub może doniesienia literaturowe na potwierdzenie prawdziwości takiego mechanizmu?

Proszę o wyjaśnienie fragmentu tekstu na str. 79 rozprawy, gdzie Autor pisze „Przy interpretowaniu zawartości mikrosfer należy zwrócić uwagę na fakt, iż nie są one jedynym środkiem porotwórczym. Nie należy jej wiązać z ostateczną porowatością elektrod. ....”. A dlaczego nie? Zastosowano w tym przypadku jakieś inne środki porotwórcze?

Powyższe uwagi mają jedynie charakter dyskusyjny i nie umniejszają mojej oceny rozprawy, która jest bardzo wysoka.

### Ocena końcowa

Pan mgr inż. Karol Ćwieka w pełni zrealizował zamierzony cel badawczy, opracowując technologię otrzymywania niklowych elektrod ogniwa paliwowego wzbogacanych porogenami, po czym scharakteryzował otrzymane materiały i przetestował je w warunkach pracy ogniwa.

Za największe osiągnięcie rozprawy uważam połączenie w niej aspektu badawczego z aplikacyjnym.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Karol Ćwiekę spełnia w mojej opinii wymogi aktualnie obowiązującej ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, wnioskuję zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Urszula Narkiewicz