



**AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

Kraków, 15 listopada 2024 r.

Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego
pt. *„Modyfikacje mikrostruktury porowatej podłoży elektrody paliwowej płaskich ogniw stałotlenkowych wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej oraz badania eksperymentalne wpływu przeprowadzonych modyfikacji na proces elektrolizy pary wodnej w ogniwach SOE”*
zrealizowanej pod kierunkiem promotora,
prof. dr hab. inż. Jarosława Milewskiego

Podstawa prawna opracowania recenzji:

*Recenzja została wykonana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej nr 67/II/2024, zgodnie z art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2 lit. b. z dnia 3 lipca 2018r. - Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2008 r. poz. 1669 i z 2009 r. poz. 39 i poz. 534) art. 20 ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2007 r. poz. 1789) na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej Pana prof. dr hab. inż. Tomasza Wiśniewskiego z dnia 17 września 2024 r. oraz rozprawy doktorskiej pt. *„Modyfikacje mikrostruktury porowatej podłoży elektrody paliwowej płaskich ogniw stałotlenkowych wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej oraz badania eksperymentalne wpływu przeprowadzonych modyfikacji na proces elektrolizy pary wodnej w ogniwach SOE”*.*

Akademia Górniczo–Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej
al. A. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków
Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
tel. +48 12 617 55 44, e–mail: zheng@agh.edu.pl



AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego dotyczy optymalizacji parametrów mikrostrukturalnych porowatych podłoży elektrody paliwowej Ni/8YSZ oraz badań wpływu przeprowadzonych modyfikacji na właściwości elektrochemiczne ogniw stałotlenkowych pracujących w trybie elektrolizy pary wodnej.

Temat pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego wpisuje się dobrze w nurt nowatorskich badań nad opracowaniem wysokowydajnych elektrolizerów stałotlenkowych do produkcji zielonego wodoru. Szczególnie dotyczy badań materiałowych i elektrochemicznych nad modyfikacjami podłoży elektrody paliwowej Ni/8YSZ o wymiarach 50 × 50 mm wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego HPIM według technologii Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego, w celu poprawy wydajności pracy elektrolizerów stałotlenkowych. Technologia ogniw stałotlenkowych jest przeznaczona do wdrożenia koncepcji Power-to-Gas, na potrzeby magazynowania energii odnawialnej na dużą skalę. Mikrostruktura o optymalnej porowatości podłoża ogniw stałotlenkowych jest kluczowa dla osiągnięcia wysokiej wydajności pracy, która ma zapewniać korzystne warunki dla dyfuzyjnego transportu gazów, w tym pary wodnej i wodoru dostarczanych i odprowadzanych z miejsc aktywnych elektrochemicznie. Doktorant przebadał możliwość modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży (11 próbek podłoży) dla ogniw stałotlenkowych za pomocą wprowadzenia zmiennych do opisanego w dysertacji procesu wytwórczego, oraz wykonał badania elektrochemiczne działających ogniw wykonanych na modyfikowanych podłożach z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych i analizy danych. Określił wpływ zmiennych parametrów mikrostrukturalnych podłoży na osiągi elektrochemiczne oraz składowe oporności polaryzacyjnej w pracujących ogniwach stałotlenkowych. Przedstawione wyniki w rozprawie doktorskiej są interesujące i oryginalne. Doktorant zastosował odpowiednie metody badawcze, w tym scharakteryzował właściwości porów za pomocą porozymetrii

Akademia Górniczo–Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej
al. A. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków
Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
tel. +48 12 617 55 44, e–mail: zheng@agh.edu.pl



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

rtęciowej, zwizualizował mikrostruktury podłoży przez badania SEM (mikroskopu elektronowego skaningowego), określił właściwości elektrochemiczne elektrolizerów stałotlenkowych, a także wykonał analizy EIS (elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej) oraz DRT (Transformata rozkładu czasów relaksacji). Podjęta problematyka badawcza wpisuje się jednocześnie w zakres rozwoju technologii ogniw stałotlenkowych prowadzonych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

2. Szczegółowa charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest opracowaniem napisanym w języku polskim – liczy 200 stron, zawiera 90 rysunków i 16 tabeli. Struktura pracy doktorskiej jest typowa dla tego rodzaju opracowań naukowych, jeżeli chodzi o podział na część literatury oraz część badań własnych Doktoranta. Praca zawiera listę skrótów i symboli. Rozprawa doktorska jest napisana przejrzysto i została podzielona na kilka rozdziałów. Można wyróżnić część dotyczącą wstępu (rozdział 1) zakończoną przedstawieniem celów, hipotezy pracy i zakresu zadań badawczych rozprawy doktorskiej. Kolejna część teoretyczna pracy przedstawia podstawy działania elektrolizerów stałotlenkowych, straty polaryzacyjne i mechanizm redukcji pary wodnej na granicy trójfazowej ogniwach (rozdział 2, podrozdział 2.1-2.4). Rozdział 3 pracy zawiera opis i przegląd literatury na temat udoskonaleń części paliwowej elektrolizerów. Ten rozdział zawiera przegląd prac, w których pożądane parametry mikrostrukturalne podłoży ogniw stałotlenkowych z cermetu Ni/YSZ lub innego zostały uzyskane przy zastosowaniu różnych metod wytwarzania, parametrów procesów oraz zastosowaniu dodatkowych środków (w tym środków porotwórczych). W Rozdziale metodyki badań (rozdział 4) zawarto podstawy teoretyczne wykorzystanych w badaniach technik pomiarów materiałowych (porozymetrii rtęciowej) i właściwości elektrochemicznych ogniw (EIS, DRT), oraz opis procedury badawczej pomiarów ogniw.



AGH

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW**

Główną część rozprawy doktorskiej (rozdział 5 oraz rozdział 6) stanowią przeprowadzone badania i wyniki, oraz ich analizy i dyskusje. Rozdział 5 rozprawy doktorskiej zawiera raport z całości przeprowadzonych badań materiałowych nad zmodyfikowanymi podłożami dla ogniw stałotlenkowych o wymiarach 50×50 mm. Rozdział 6 stanowi raport z badań właściwości elektrochemicznych 11 ogniw stałotlenkowych o zmodyfikowanych podłożach. Rozdział 7 rozprawy podsumowuje wykonane badania oraz płynące z nich wnioski. W kolejnym rozdziale przedstawiono bibliografię zawierającą 168 pozycji naukowych. Do rozprawy doktorskiej dołączono spis rysunków i tabel.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

W niniejszej pracy doktorskiej zbadano wpływ wprowadzonych modyfikacji mikrostruktury porowatych podłoży elektrody paliwowej Ni/YSZ (za pomocą wprowadzenia zmiennych w proces wytwórczy, takich jak: dobór środka porotwórczego, dobór dodatku objętościowego materiału porotwórczego do masy ceramicznej oraz obniżenie temperatury współspiekania warstw z zastosowaniem alternatywnego elektrolitu) na właściwości elektrochemicznych elektrolizerów stałotlenkowych o wymiarach 50×50 mm do produkcji wodoru.

Hipotezy rozprawy zdefiniowane przez Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego są poprawne i czynią założenia pracy konkretnymi. Analiza literaturowa zajmuje ponad 50 stron, i w mojej ocenie obejmuje najważniejsze aspekty dla dalszej części rozwiązań naukowych. Badania przeprowadzone w rozprawie doktorskiej udowadniały tezy postawione w pracy. Metodyka badań została poprawnie przyjęta. Badania zostały przeprowadzone ze znajomością problematyki badawczej, zaopatrzone w poprawnie zinterpretowane wyniki. Świadczy to o dojrzałości naukowej Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego oraz wysokim potencjalnie do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Całość pracy doktorskiej została dobrze podsumowana i została zakończona najważniejszymi wnioskami wynikającymi z osiągnięć

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH
tel. +48 12 617 55 44, e-mail: zheng@agh.edu.pl

badawczych. Pomimo pozytywnej oceny niniejszej rozprawy doktorskiej, zawiera ona szereg drobnych błędów oraz kwestii o charakterze dyskusyjnym.

Oceniając pozytywnie pracę, pozwolę sobie na kilka szczegółowych uwag do dyskusji:

- 1) W mojej ocenie, gdyby w części teoretycznej pracy Autor pogłębił temat związany z komponentem elektrolizera stałotlenkowego (dotychczasowym stanem wiedzy na temat klasycznych materiałów dla ogniów stałotlenkowych), rozdział literatury byłby pełniejszy.
- 2) W mojej opinii, zabrakło w niniejszej pracy porównania i dyskusji wyników z danymi literaturowymi. Niestety, uzyskane przez Autora wyniki nie zostały odniesione do danych z literatury. Czy mikrostruktury zaobserwowane przez Autora są podobne do wyników opublikowanych w literaturze? Czy wyniki właściwości elektrochemicznych ogniów są o wiele lepsze w porównaniu z danymi literaturowymi? Brak takiego porównania i dyskusji utrudnił czytelnikowi szybkie wyciągnięcie wniosku, że Autor poczynił duże postępy w wytwarzaniu wydajnych elektrolizerów.
- 3) W niniejszej rozprawie doktorskiej Autor wykorzystał techniki: porozymetrię rtęciową, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) do systematycznych badań materiałowych i elektrochemicznych. Czytelnik może jednak odczuwać niedosyt z powodu braku zastosowania bardziej zaawansowanych technik badawczych w pracy. Na przykład połączenie skupionej wiązki jonów (FIB) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z przetwarzaniem obrazu mogłoby okazać się doskonałą metodą rekonstrukcji 3D porowatych elektrod w ogniwach stałotlenkowych. Autor mógłby rozważyć wykorzystanie techniki SEM z FIB do rekonstrukcji podłoż porowatych. Możliwe, że symulacja/modelowanie 3D mikrostruktury podłoż mogłoby być również dobrym podejściem do badań struktury podłoż ogniów.
- 4) Czy istnieje możliwość określenia/przebadania krętości porów w podłożach?

- 5) Czy jest możliwość oszacować długości TPB (granicy trójfazowej) dla wytworzonych podłoży?
- 6) Szkoda, że stabilność/degradacja pracy elektrolizerów nie została przebadana. Ze względu na brak długoterminowych pomiarów, nie można określić stabilności pracy skonstruowanych ogniw. Czy jest możliwość oszacowania degradacji mikrostruktury/porów i stabilności/degradacji pracy testowanych elektrolizerów? Czy mikrostruktura (kształt, wielkość porów) mogłaby posiadać jakiś wpływ na szybkość degradacji ogniw?
- 7) Dystrybucja Ni i YSZ w podłożach i katodzie elektrolizera stałotlenkowego (np. za pomocą badania EDS) byłaby być bardzo interesująca dla czytelników.
- 8) Wszystkie skróty w rozprawie doktorskiej powinny być dokładnie zdefiniowane w pracy, np. dla Ni/GDC, Ni/YSZ, 1Ce10ScSZ, Ni/10Sc1CeSz. Ponadto, jaki jest procent zawartości Ni w kompozycie Ni/GDC czy Ni/YSZ, i jaki jest dokładny skład chemiczny jest dla YSZ (np. czy to 8YSZ czy 3YSZ), GDC. To dotyczy zarówno rozdziału przeglądu literatury, jak i rozdziału z wynikami badań własnych.
- 9) W niniejszej rozprawie doktorskiej, porozymetria rtęciowa została wykorzystywana do charakteryzacji struktury porów wewnątrz podłoża ogniwa. W tej metodzie obliczania wielkości porów traktowane są one jako sferyczne. W podrozdziale „5.2.1 Mikrostruktury podłoża z dodatkiem grafitu płatkowego”, zaobserwowano podłużne pory układające się równolegle względem siebie oraz do płaszczyzny warstw ogniwa, a prostopadle do kierunku transportu gazów wewnątrz podłoża (Rys. 43, strona 109). W takim przypadku, niestety, założenie sferycznych porów nie jest w pełni uzasadnione do obliczania ich wielkości za pomocą metody porozymetrii rtęciowej (Rys. 44-48).
- 10) W części metodyki niestety brak jest dokładnych opisów o instrumencie SEM, który Autor wykorzystał do badań w pracy.

- 11) W pracy dla „50 x 50 mm” wykorzystana jest litera „x” zamiast symbolu „x”.
- 12) Na stronie 19, jest błąd wyjaśniający skrót DRT w języku angielskim - *Distribution of Relaxation Times* (DRT)
- 13) Na stronie 19, dla skrótu PEM, czy nie powinno być PEME (ang. *Proton Exchange Membrane Electrolysis*)?
- 14) Na stronie 19, dla skrótu SEM, „skaningowy mikroskop elektronowy” może brzmieć dokładniej niż „mikroskop elektronowy”.
- 15) Na stronie 20, dla „n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji”, czy nie miało być „liczba elektronów biorących udział w reakcji”?
- 16) Strona 42: w równaniu 21, jest błąd w opisie elektronu (brak ujemnego ładunku).
- 17) Strona 47: dla „W kolejnych trzech publikacjach autorzy, ...” jest brak cytowania odpowiednich publikacji.
- 18) W pracy niektóre rysunki posiadają niewystarczającą jakość, np. rysunek 5 z strony 32. Teksty w niektórych rysunkach są po angielsku i należy je przetłumaczyć na język polski, np. Rysunek 5 z strony 32, Rysunek 12 z strony 54,
- 19) Słowo „Legend” na Rysunek 55, 56, 57 należy przetłumaczyć na język polski.
- 20) W rozprawie doktorskiej są błędy edytorskie, np. „Wwęgiel” ze strony 62, „w procesach elektrolizy zasilanych energia elektryczną” z strony 23. Grube i cienkie linie używane w Tabeli 3 z strony 62 są niespójne.
- 21) Dla „dowolnego ogniwa ze stałym tlenkiem” z strony 37, czy nie miało być „dowolnego ogniwa stałotlenkowego”?
- 22) Wyjaśnienie skrótu 8YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru 8 mol%) ze strony 39, było ponownie powtórzone na stronie 40.
- 23) Na rysunku 24 z strony 75 brak jest prawidłowego numerowania alfabetycznego *a*, *b* i *c*. Ponadto, w rysunkach 24a brak jest skali.

- 24) W niektórych rysunkach są złe numerowania alfabetyczne, np. w rysunku 12, 13, 15, 16, 20, 21, 24.
- 25) Na Rysunkach 40 i 58 niestety brak jest skali. Ponadto, informacja o grubość warstwy barierowej GDC i elektrolitu 8YSZ z Rysunku 40, jest inna niż podana w Tabeli 10 (z strony 103).
- 26) Na stronie 113 brak jest obrazów SEM dla próbki Sc 30. W celu utrzymania systematycznego podejścia do badań, byłoby dobrze przedstawić obrazy SEM próbki Sc 30.
- 27) Na rysunku 64, brak jest danych i-V dla ogniwa Grafit 35 dla składów 70 obj.% H₂O. Autor stwierdził że, dane zostały utracone i w takim przypadku czy Autor jest w stanie oszacować charakterystykę i-V dla ogniwa Grafit 35 dla składów 70 obj.% H₂O?
- 28) W części „Źródła literaturowe”, należy przestrzegać jednolitego formatu we wszystkich pozycjach literaturowych. Niestety w pracy Autor zastosował różne formaty, np. pozycje nr 2, 26, 35, 38, 42, 44, 46, 47, 57, 64, 74, 78, 82, 96, 101, 131, 146-148, 150, 165-168.
- 29) Ubolewam, że Doktorant nie pochwalił się istotnym dorobkiem publikacyjnym obejmującym tematykę tej rozprawy doktorskiej. Czy Doktorant byłby uprzejmy przestawić publikacje zawierające wyniki naukowe będące podstawą niniejszej rozprawy.

4. Wnioski końcowe

Przetawione w niniejszej recenzji uwagi są o charakterze dyskusyjnym i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego. Prezentuje ona ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka. Zadania badawcze umożliwiające rozwiązanie



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

problemów będących przedmiotem rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane. Autor pracy doktorskiej uzyskał interesujące wyniki badań o dobrej wartości naukowej, które mogą zostać w przyszłości wykorzystane do projektowania wydajnych stałotlenkowych elektrolizerów typu SOEC. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Pan mgr. inż. Stanisław Jagielski jest współautorem siedmiu artykułów opublikowanych w indeksowanych czasopismach. Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego pt. *„Modyfikacje mikrostruktury porowatej podłoża elektrody paliwowej płaskich ogniw stałotlenkowych wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej oraz badania eksperymentalne wpływu przeprowadzonych modyfikacji na proces elektrolizy pary wodnej w ogniwach SOE”* jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego i wnosi nowe informacje do dotychczasowego stanu wiedzy. Spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Stanisława Jagielskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Z wyrazami szacunku,

dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH