



Prof. dr hab. Inż. Maria Gazda,
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Krystiana Machaja

Pt. „Badania stosowalności technologii stałotlenkowych ogniw paliwowych oraz amoniaku jako paliwa w sektorze morskim”

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska mgr. inż. Krystiana Machaja jest poświęcona badaniu możliwości zastosowania amoniaku w tlenkowych ogniwach paliwowych, co jest ważnym zagadnieniem związanym z dążeniem do ograniczenia emisji dwutlenku węgla. Krystian Machaj przygotował rozprawę doktorską jako doktorant na Politechnice Wrocławskiej i pracownik Instytutu Energetyki w Warszawie. Realizacja pracy doktorskiej odbywała się pod opieką dwóch promotorów: prof. dr. hab. inż. Macieja Chorowskiego z Wydziału Mechaniczno-Energetycznego PW i prof. dr. hab. inż. Jakuba Kupeckiego z Instytutu Energetyki i była częściowo finansowana w ramach projektu NITROCELL, grantu statutowego IEn. oraz projektu NCBiR. Praca zawiera nowe i ciekawe wyniki. Tematyka pracy jest bardzo istotna, należy do szerokiego, ogólnostwierzonego nurtu badań nad opracowaniem i doskonaleniem ekologicznych źródeł energii.

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Praca ma typowy układ, składa się z ośmiu głównych rozdziałów, bibliografii i dodatków (streszczenia, spis rysunków itd.). Rozdziały pierwszy i drugi obejmują odpowiednio wstęp i przegląd literaturowy. Rozdział trzeci precyzuje cel pracy i hipotezy badawcze. Rozdziały 4 i 5 przedstawiają metodologię badań ogniw i stosów oraz stosowane modele matematyczne. Rozdział 6 zawiera plan badawczy a rozdział siódmy – wyniki badań. W rozdziale ósmym znajduje się podsumowanie wyników. Rozprawa obejmuje również bibliografię, spis rysunków, tabel, skróty oraz symbole i dwa streszczenia.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Przegląd literaturowy opracowany przez Krystiana Machaja obejmuje 9 stron, tzn. o trzy mniej niż bardzo ogólny wstęp. Moim całkowicie subiektywnym zdaniem, wstęp ogólny powinien być krótszy a opis literaturowy zawierający konkretne dane – dłuższy. Przegląd dotyczy zagadnień dotyczących zastosowania amoniaku jako paliwa stosowanego do bezpośredniego lub pośredniego zasilania tlenkowych ogniw paliwowych. Przegląd literaturowy został przygotowany w oparciu o 56 pozycji, natomiast cała praca wykorzystuje 122 pozycji literaturowych. Źródła literaturowe, za wyjątkiem dwóch w języku polskim, obejmują materiały opublikowane w cza-

sopismach o zasięgu międzynarodowym. Literatura została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i zawiera pozycje pochodzące z okresu od 2000 do 2023 roku. Po przeczytaniu przeglądu literaturowego odniosłam wrażenie, że Autor bardzo dobrze orientuje się w zakresie wiedzy technicznej dotyczącej efektywności pracy tlenkowych ogniw paliwowych i ich stosów, natomiast niektóre zagadnienia fizyko-chemiczne potraktował bardzo pobieżnie. Jako przykład przytoczę Tabelę 5, w której dwa skróty zostały wyjaśnione całkowicie błędnie: (1) BCGO to nie jest „gadolin domieszkowany oraz cerem”, jest to ceran baru domieszkowany gadolinem, co także zgodnie z terminologią stosowaną w tej tabelce przez K. Machaja mogłoby też być zapisane jako tlenek perowskitowy z grupy $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$; (2) SSC to nie „tlenek kobaltu domieszkowany strontem i samarem” tylko kobałtyt strontowo-samarowy lub tlenek perowskitowy z grupy $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$. Błędy z Tab. 5 są powtórzone w spisie skrótów i symboli. Rozumiem, że Autor może nie być specjalistą w zakresie materiałów, ale jeśli podjął się wyjaśnienia skrótów, to powinien to zrobić dobrze, szczególnie że w cytowanych pozycjach literaturowych były one prawidłowo opisane.

3.2 Cel pracy

Jako główny cel pracy doktorskiej Krystian Machaj przyjął analizę pracy stosów SOFC w warunkach dynamicznej zmiany przepływu paliwa oraz obciążenia, przy czym paliwem zastosowanym w badaniach był amoniak. Cel pracy uważam za bardzo ważny z dwóch powodów. Po pierwsze, ponieważ rzeczywiste układy ogniw, i w ogólności wszystkie źródła energii, pracują w warunkach dynamicznie zmieniającego się obciążenia a po drugie, ponieważ koncepcja wykorzystania amoniaku jako paliwa może być bardzo obiecująca. Autor sformułował też dość oczywistą hipotezę badawczą w postaci stwierdzenia, że amoniak może być wykorzystany jako paliwo do bezpośredniego i pośredniego zasilania stosów ogniw SOFC pracujących w temperaturze poniżej 700°C nie wpływając negatywnie na mikrostrukturę ogniw.

3.3 Zastosowane metody badawcze

W celu realizacji pracy, Autor przeprowadził eksperymentalne badania pojedynczych oraz stosów ogniw, badania wpływu amoniaku na warstwy funkcjonalne ogniw paliwowych oraz elementy metalowe stosów a także przeanalizował pracę ogniw i stosów stosując modele numeryczne.

W szczególności, Krystian Machaj:

- 1) Przeprowadził badania doświadczalne i numeryczne pojedynczych ogniw zasilanych bezpośrednio amoniakiem;
- 2) Przeprowadził badania stosów ogniw SOFC zasilanych bezpośrednio i pośrednio amoniakiem;
- 3) Przeprowadził analizę numeryczną systemów zawierających stosy SOFC zasilane amoniakiem.

Autor nie budował samodzielnie ogniw oraz stosów ogniw, natomiast samodzielnie prowadził szerokie i czasochłonne badania. Badania pojedynczych ogniw i stosów ogniw wymagały zastosowania różnych stanowisk pomiarowych. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw były badane metodą woltamperometrii liniowej. Eksperymenty długoterminowe wymagały prowadzenia ciągłego zapisu parametrów pracy ogniwa/stosu ogniw. Do badania mikrostruktury ogniw i ich części po ich długoterminowej pracy wykorzystano skaningowy mikroskop elektro-nowy. Ważną częścią pracy mgr. Inż. Krystiana Machaja są badania numeryczne. Badania te Autor prowadził wykorzystując otwarte oprogramowanie OpenFoam®, przy czym, co uważam za bardzo ważne osiągnięcie, opracował również autorskie modyfikacje kodu źródłowego.

Stwierdzam, że metody badawcze wybrane w ramach pracy doktorskiej Krystiana Machaja są właściwe i pozwoliły na osiągnięcie celów pracy.

3.3 Ocena wyników i omówienia wyników badań

Uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krystiana Machaja zawiera bardzo ciekawe wyniki, które są wynikiem systematycznych i samodzielnych badań tlenkowych ogniw paliwowych oraz stosów ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio i pośrednio amoniakiem. Wyniki oraz ich interpretacja i dyskusja nie budzą wątpliwości. Za szczególnie warte wymienienia, uważam:

- 1) Pokazanie, że ogniwa z elektrolitem YSZ (Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC) o rozmiarze 5 cm x 5 cm nie mogą być bezpośrednio zasilane amoniakiem i zaproponowanie dużego gradientu temperatury powstającego wskutek zachodzenia reakcji endo- i egzotermicznych w warstwach anodowych jako przyczyny pęknięcia.
- 2) Pokazanie, że stosy ogniw bardzo zbliżonych do tych badanych jako ogniwa pojedyncze, wykorzystujące metalowe interkonektory nie mogą być bezpośrednio zasilane amoniakiem ale nie z powodu pęknięcia samych ogniw tylko z powodu korozji stali. Co uważam za istotne, Autor postawił hipotezę dlaczego w stosach nie obserwowano pęknięcia ogniw.
- 3) Pokazanie, że pośrednio zasilane amoniakiem stosy ogniw nie ulegają znaczącej degradacji w trakcie co najmniej kilkusetgodzinnej pracy. Wynik ten pozwolił na sformułowanie głównego wniosku pracy, że optymalnym sposobem wykorzystania amoniaku w stosach ogniw paliwowych jest zastosowanie zewnętrznego reaktora katalitycznego amoniaku.
- 4) Ciekawa część pracy to analiza wielkości magazynu baterijnego sprzężonego z instalacją SOFC w układzie wykorzystywanym do napędu statku.

W związku wnioskiem mówiącym, że , optymalnym sposobem wykorzystania amoniaku w stosach ogniw jest zastosowanie zewnętrznego reformingu amoniaku, chciałabym Autorowi zadać następujące pytanie: Wiadomo, że produkcja amoniaku zużywa ponad 40% światowego zapotrzebowania na wodór. Jeżeli bezpośrednio wykorzystanie amoniaku do zasilania SOFC nie ma sensu, tylko najpierw trzeba amoniak rozbić na wodór i azot, to czy w ogóle amoniak jako paliwo dla ogniw paliwowych ma sens? Czy wystarczającym uzasadnieniem jest łatwiejszy transport i magazynowanie? Podkreślam, że nie podważam tym sensu pracy doktorskiej a pytanie ma charakter dyskusji naukowej.

3.4 Uwagi, pytania

Wymienione powyżej wyniki są bardzo ciekawe i ważne ze względu na badania w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, jednak Autor nie ustrzegł się przed popełnieniem różnych błędów, a głównie nieścisłości i uproszczeń. Powiedziałaabym wręcz, że tego typu błędów jest dużo, mimo że parafrazując zdanie Autora, „ogarnął wszystko na tip top”. Pominę poniżej literówki i błędy ortograficzne i gramatyczne, natomiast wymienię te, które albo zmieniają sens zdań/wielkości fizycznych, albo te, co do których nie umiem zgadnąć, „co Autor miał na myśli”.

Lista skrótów i symboli zaczynająca się na str. 17-tej jest co najmniej nietypowa. Rozumiem, że przyporządkowanie liter/symboli do wielkości fizycznych lub innych znaczeń nie jest wzajemnie jednoznaczne, ale przynajmniej wszystkie symbole tego samego typu (np. wszystkie trzy „T”, wszystkie trzy „P” itd.) powinny być obok siebie. Mam wrażenie, że zostały one uporządkowane chronologicznie a nie alfabetycznie, co czyni tę listę niezbyt użyteczną. Z drugiej strony, nie widzę powodu współlistnienia np. trzech T, skoro w literaturze krętość elektrody jest najczęściej oznaczana jako τ , a czas symbolem t . Druga wada listy, a co za tym idzie również wzorów, rysunków i równań, jest używanie kilku różnych symboli do oznaczenia tej samej wielkości, np. gęstość prądu występuje jako I, i, j, J . W jednej pracy, jedna wielkość powinna być od początku do końca określana tą samą nazwą i symbolem.

Tabela 7, zawiera mnóstwo równań, z których nie wszystkie są w pełni prawidłowo opisane. Np. wzór (9) ma niewłaściwy odnośnik (odnośnik powinien prowadzić do *Ind. Eng. Chem.* 1966, 58, 5, 18–27 a nie do pracy [102], która tylko wspomina o modelu Fullera, Schettlera i Giddinga). Nawiasem mówiąc, warto uzasadnić, dlaczego we wzorze (9) użyto współczynnika 10^{-7} . W r-niu (14), w wyrazie opisującym straty omowe symbol R_{ohm} jest źle użyty, ponieważ zgodnie z listą symboli Autora jest to opór omowy mierzony w Ω , zatem jako wynik zamiast V otrzymuje się V/cm^2 . W jednym z r-nień (16) i (17) również jest błąd, gdyż albo w (16) brakuje temperatury, albo w (17) temperatura jest niepotrzebna. Zważywszy, że wszystkie wykładniki i wartości występujące w tych równaniach pochodzą z pracy Leonide i współpracowników ([114]), to prawdopodobnie Autor zamierzał zapisać wzory tak, jak w tekście źródłowym, czyli bez jawnie występującej temperatury. Z drugiej strony, zapis wielkości γ w Tabeli 20 sugeruje, że w obu wzorach powinna być temperatura. Wzory typu (19), gdzie jakaś wielkość w różnych potęgach jest mnożona przez współczynniki bez jednostek przy czym nie ma żadnego wyjaśnienia, ani co to za współczynniki, ani co to jest za wielkość powinny mieć konkretny odnośnik literaturowy. Nawiasem mówiąc, r z (19) została opisana wzorem (20), który niczego nie wyjaśnia ponieważ można się tylko domyślać, co oznaczają symbole T_0 i T_{an} (a w spisie są trzy znaczenia do wyboru) oraz licznik 1000 bez jednostki.

W ogólności, trochę mnie dziwi niezbyt precyzyjne traktowanie wzorów, równań i liczb w tekście doktoratu w dziedzinie inżynierijno-technicznej: Oprócz nieścisłości w opisie wzorów i równań, znalazłam np. takie zdanie „... hybrydowy układ NH_3 -SOFC z silnikiem podnosi sprawność systemu do 6%. Również recyrkulacja, może podnieść jego sprawność nawet do 9%.” Inny problem z liczbami pojawia się na str. 95 w tabeli 20. Autor podaje współczynniki przedwykładnicze γ_{cat} i γ_{an} na podstawie prac [114 i 115]. Kłopot w tym, że wielkości te w odnośniku [114] są określone jako (a w [115] ich nie znalazłam):

$$\gamma_{an} = (1.83 \cdot 10^6 \cdot T) A/m^2 \text{ and } \gamma_{cat} = (1.52 \cdot 10^8 \cdot T) A/m^2.$$

Zakładając, że Autor w odpowiednich wzorach (16 i 17) uwzględnił temperaturę, to i tak nie umiem zgadnąć, skąd wynikają otrzymane (w tabeli 20) rzędy wielkości współczynników:

Współczynnik przedwykładniczy dla gęstości prądu wymiany – anoda	γ_{an}	$1,83 \cdot 10^9$	$A \text{ cm}^{-2}$
--	---------------	-------------------	---------------------

Współczynnik przedwykładniczy dla gęstości prądu wymiany – katoda	γ_{cat}	$1,516 \cdot 10^{11}$	$A \text{ cm}^{-2}$
---	----------------	-----------------------	---------------------

Zauważę, że: $\frac{A}{m^2} = \frac{A}{10^4 \text{ cm}^2} = 10^{-4} A \text{ cm}^{-2}$.

Mam jedynie nadzieję, że dane wprowadzane do obliczeń były prawidłowe.

Inne drobne uwagi:

- 1) Str. 18 Energia aktywacji anody/energia aktywacji katody- jest to za duży skrót myślowy gdyż energia aktywacji to właściwość procesu a nie materiału, urządzenia ani jego części; Jednostka energii aktywacji podana na str. 18 jest "kJ kg⁻¹K⁻¹", jest podwójnie błędna. Po pierwsze, nie powinno być K⁻¹ w jednostce. Po drugie, jeśli liczymy energię aktywacji w kJ na kg, to na kilogram elektronów, czy jonów? W drugim miejscu w pracy, gdzie pojawiają się energie aktywacji (str. 95, Tabela 20) mają one nieco lepszą jednostkę: "kJ kmol⁻¹K⁻¹". W tym przypadku tylko o 1/K jest za dużo.
- 2) Str. 46: Nie rozumiem zdania „Pierwszym kryterium porównawczym są badania ogniw o różnej specyfikacji elektronów z punktu widzenia przewodności jonowej”.
- 3) Str. 54: „... dzięki właściwościom endotermicznym NH₃ ..” – endotermiczny może być proces, nie materiał.
- 4) Str. 65: Opisując rys. 20, Autor w ostatnim zdaniu pisze „Następnie podniesiono temperaturę do warunków pracy przed zmianą paliwa.” Rysunek pokazuje, że na tym etapie temperatura (687°C) jest wyższa niż początkowa (685°C). To zapewne nie ma większego znaczenia, ale opis powinien być spójny.
- 5) Str. 70: Autor pisze „Szczegółowy opis przyjętych założeń można znaleźć w [90].” Ten doktorat nie jest zszywką artykułów i co jak co, ale przyjęte założenia powinny być w sposób jasny opisane i wyjaśnione.
- 6) Str. 79: Co Autor rozumie przez „przegrzewacz”? Pytam, ponieważ słowa przegrzać i przechłodzić mają konkretne znaczenia fizykochemiczne.
- 7) Czego dotyczy r-nie (63) na stronie 81? A raczej, czemu ono służy akurat w tym miejscu?
- 8) Str. 82: Czy równanie (72) nazwane „prąd maksymalny” powinno nazywać się „maksymalna gęstość prądu”?
- 9) Str. 92: co oznacza zdanie: „Pęknięcie i przeciek gazów, któremu przypisuje się spadek spadku napięcia, mimo iż wartość liczbowa spadku jest niskie wyklucza długotrwałą pracę ogniwa, gdyż przejawia się w sukcesywnym spadkiem osiągniętych napięć w czasie w obu przypadkach i spodziewa się dalszych uszkodzeń i rozwarstwiania SOFC.” ? Nawiasem mówiąc, napięcie ogniwa to nie jest spadek napięcia, więc zabawne sformułowanie „spadek spadku” jest niepotrzebne.
- 10) Str. 96: Zdanie „Może być to spowodowane mniejszą objętością ciała stałego, a więc niższą bezwładnością cieplną cienkiej warstwy, gdyż – dla takiej samej pojemności cieplnej materiału, temperatura materiału o mniejszej objętości spada i wzrasta szybciej.” jest nie do końca dobrze sformułowane – warstwy o różnej grubości, ponieważ różnią się masą, nie mają takiej samej pojemności cieplnej, mają one takie samo ciepło właściwe/molowe.
- 11) Str. 97: W zdaniach mówiących o zawartości amoniaku na wylocie ogniwa jest coś nie tak z opisem co jest większe, a co mniejsze. Co to znaczy „jedynie 0,5 razy wyższa”?
- 12) Str. 139 (oraz 24): Autor utożsamia gradient temperatury z różnicą temperatur „Przyczynę pęknięcia upatruje się zatem w wysokich gradientach temperatur (sięgających nawet 70 °C),..”

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krystiana Machaja stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego należącego do dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Co więcej, otrzymane przez Autora wyniki mają znaczenie ze względu na ich potencjalne zastosowanie w praktyce. Praca przedstawia bardzo ciekawe,

nowe i wartościowe wyniki i cel sformułowany przez autora został osiągnięty. Dodatkowo, chciałabym podkreślić, że duża część wyników zawartych w pracy została opublikowana (pięć prac z listy JCR, w tym cztery o wysokich współczynnikach oddziaływania). Wymienione w recenzji niedociągnięcia są głównie nieściśłościami i nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Pan Krystian Machaj wykazał się samodzielnością i systematycznością w prowadzeniu pracy naukowej oraz wiedzą teoretyczną. Praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim wynikającym z Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce (Ustawa z dn. 20 lipca 2018 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

M. Gawde