



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

KATEDRA PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW ENERGETYKI  
dr hab. inż. Grzegorz Brus, prof. AGH  
Kierownik Katedry

Kraków, 20.06.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr. inż. Konrada Motylińskiego pt.  
„Modelowanie dynamiki pracy modułów do produkcji wodoru lub energii elektrycznej i  
ciepła, opartych na stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych”

Napisanej pod kierunkiem  
prof. dr. hab. inż. Jarosława Milewskiego oraz  
dr. hab. inż. Jakuba Kupieckiego, prof. IEn

## Ocena merytoryczna

### Znaczenie problematyki podjętej w pracy

Podjęta przez autora tematyka pracy jest niezwykle ważna i relatywnie nowatorska. Stałotlenkowe ogniwa paliwowe, inaczej ogniwa paliwowe typu SOFC, zyskują w ostatnich latach na znaczeniu ze względu na dużą sprawność konwersji energii, niemal niezależnie od skali systemu energetycznego, oraz ze względu na elastyczność co do możliwości użycia paliwa. Ogniwa paliwowe typu SOFC mogą utleniać na anodzie nie tylko wodór ale również tlenek węgla. Mieszanina wodoru i tlenku węgla może zostać otrzymana z szerokiej gamy węglowodorów w procesie reformingu. To właśnie ta cecha ogniw paliwowych typu SOFC sprawia iż do ich rozpowszechnienia mogą zostać użyte istniejące instalacje dystrybucji gazu ziemnego, który po odsiarczeniu może zostać

wykorzystany do zasilania ogniw tego typu. W tym kontekście technologia jest dojrzała

**Akademia Górniczo-Hutnicza , Wydział Energetyki i Paliw,  
Katedra Podstawowych Problemów Energetyki,  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel./fax +48 12 617 50 53, fax +48 12 617 37 67  
e-mail: brus@agh.edu.pl**

i wiele firm oferuje od lat komercyjne produkty np. BlueGen firmy SOLID Power, ENEFARM firm Osaka Gas i Kyocera, czy MEGAMIE firmy Mitsubishi. Stałotlenkowe ogniwa paliwowe mogą pracować również w trybie elektrolizera, co jest technologią dopiero rozwijającą się, stanowiącą ważny i interesujący temat badań naukowych. W takim rozwiązaniu nadwyżki energii elektrycznej otrzymanej z odnawialnych źródeł energii wykorzystane są do zasilania elektrolizera i produkcji wodoru oraz tlenu a te mogą być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej w trybie ogniwa paliwowego w sytuacji gdy energia ze źródeł odnawialnych nie jest dostępna. W rozwiązaniu takim pokładane są duże nadzieje, a w literaturze przedmiotu można znaleźć wprost stwierdzenia, że połączenie ogniwa paliwowego z elektrolizerem i magazynowaniem wodoru to brakujące ogniwo dla energetyki odnawialnej. W literaturze przedmiotu jest jeszcze bardzo mało publikacji w tym zakresie, a w szczególności brak jest publikacji w których omawiany jest stan przejściowy pomiędzy pracą w trybie ogniwa paliwowego w tryb elektrolizera. Tej, nowej tematyki podejmuje się właśnie Autor rozprawy.

### **Struktura rozprawy**

Wstęp do pracy Autor rozpoczyna od krótkiego rysunku historycznego tworzącego ramy do dalszej dyskusji. Następnie przechodzi do omówienia typów ogniw paliwowych, co istotne ze wskazaniem, które z nich mogą pracować w trybie elektrolizera. Kolejno zreferowane są geometrie ogniw paliwowych, z której to części Autor płynnie przechodzi do systemów oraz ich komercyjnych zastosowań, powtórnie ze szczególnym uwzględnieniem technologii elektrolizerów. Dalej następuje przegląd istniejących modeli matematycznych SOEC (z ang. Solid Oxide Electrolyzer Cell), który stanowi największą i najbardziej szczegółową część wstępu. W sposób spójny, logiczny i przekonujący autor ukazuje braki w istniejącej wiedzy, na podstawie których formułuje cele i tezy pracy umieszczone w kolejnym rozdziale. Dalszy rozdział stanowi model matematyczny wraz z jego implementacją w środowisku Aspen HYSYS. Pewne zastrzeżenia co do struktury tego rozdziału zostały przedstawione w punkcie *Uwagi krytyczne*. Na uwagę zasługuje jednak fakt podsumowania rozdziału poprzez liczne porównania wyników obliczeń numerycznych z pomiarami eksperymentalnymi. Poprzez kolejne próby falsyfikacji, zwyczajowo nazywanych walidacją, Autor buduje zaufanie czytelnika do prezentowanych w kolejnym rozdziale wyników symulacji numerycznej. W rozdziale *Wyniki* Autor przedstawia analizę przełączeń między trybem SOFC a SOEC dla szeregu różnych wariantów, podsumowując rozdział analizą negatywnego wpływu długoterminowej pracy elektrolizera na jego sprawność oraz pokazuje, iż praca w trybie przejściowym może stanowić remedium na degradację elektrolizera. Dyskusję wyników Autor umieszcza w oddzielnym rozdziale. Pracę kończy podsumowanie i wnioski.

Reasumując strukturę pracy należy stwierdzić, iż zawiera ona wszystkie elementy poprawnej pracy badawczej. Autor po przedstawieniu aktualnego stanu wiedzy sformułował cel rozprawy, zaproponował model matematyczny do symulacji stosu RSOC (z ang. *Reversible Solid Oxide Cell*), podał metody jego rozwiązania, przeprowadził analizę równań modelowych, przeprowadził częściową weryfikację dla wybranych przypadków oraz wskazał sposoby określenia podstawowych parametrów pracy stosu RSOC.

### Wykorzystana literatura

Obszerny wstęp, zawierający również przegląd literatury, stanowy pierwsze 90 stron 157-stronicowej rozprawy. Część teorii przedstawiona we wstępie jest zbędna i wprowadzana bez uzasadnienia oraz wartości dodanej do meritum pracy. Przykładem może być szerokie omówienie literatury dotyczącej ogniw o podłożu metalicznym. Czytając tą, skądinąd ciekawie napisaną, część pracy czytelnik oczekuje, iż autor przedstawi ogniwa o podłożu metalicznym w kontekście wykorzystania jako elektrolizerów. To jednak nie następuje. Podobnie jest z geometrią ogniw.

### Uwagi krytyczne

Każdy model matematyczny jest uproszczonym opisem rzeczywistego problemu lub zjawiska. Dlatego konieczne jest szczegółowe opisanie przyjętych w modelu uproszczeń i założeń. Autor powinien podsumować, najlepiej w postaci punktów czy tabeli, poczynione uproszczenia i założenia modelowe.

W klasycznym ujęciu obliczeniowa praca naukowa powinna zawierać rozdział „Model matematyczny”, w którym zawarte są równania algebraiczne, równania różniczkowe bądź różniczkowo-całkowe wraz z wartościami brzegowymi lub początkowymi oraz oddzielny rozdział „Model numeryczny” zawierający szczegóły implementacji numerycznej wraz z analizą wrażliwości równań modelowych oraz weryfikacją modeli matematycznego i numerycznego. Autor decyduje się na odejście od tej konwencji. W rozdziale „Model do symulacji stanów nieustalonych stosu ogniw rSOC” łączy zarówno model matematyczny jak i jego implementację, robi to jednak w sposób chaotyczny. W podrozdziale *Metodologia obliczeniowa zagadnień elektro-chemicznych* Autor przedstawia model matematyczny dla bilansu ładunku. Podrozdział napisany jest spójnie a każde następne równanie wynika z poprzedniego. Jednakże po tym podrozdziale Autor przeskakuje od razu do implementacji modelu i następuje podrozdział *Implementacja modelu do symulacji stanów nieustalonych*. Niestety do tego momentu pracy nie zostało

wprowadzone żadne równanie zależne od czasu, a symulacja jest przecież dynamiczna, gdzie są pozostałe równania bilansowe energii i masy? Równanie bilansu energii zależne od czasu (Równanie 86) jest wprowadzane później, w podrozdziale dotyczącym implementacji. Dlaczego Autor decyduje się na taki zabieg, skoro ewidentnie jest to część modelu matematycznego a nie jego implementacja? Powoduje to ogromny bałagan, brak logicznej spójności i opisu zależności pomiędzy poszczególnymi równaniami bilansowymi masy, energii i ładunku. Autor powinien przedstawić jeden spójny model matematyczny, zawierający wszystkie równania bilansowe oraz zależności między nimi wraz z warunkami początkowymi i brzegowymi.

W kontekście obliczeń numerycznych zależnych od czasu brak jest dyskusji, który rodzaj transportu: ładunku, masy czy energii jest limitujący, tj. które zjawiska powinny być opisane jako zależne od czasu, a które można przyjąć jako zachodzące natychmiastowo.

W modelu matematycznym Autor wprowadza — wydaje się, iż niepotrzebnie — opis matematyczny parowego reformingu metanu (równania 69–71). Jednak w implementacji numerycznej modelu, przedstawionej między innymi na rysunkach 5.2.2. i 5.2.3., brak jest przyłączenia metanu czy układu reformującego. Reforming nie jest uwzględniony również przy weryfikacji wyników. Wymaga więc wyjaśnienia, jaką rolę w pracy i rozdziale „Wyniki” pełnił reforming parowy metanu?

Do obliczenia całek oznaczonych przy obliczaniu przejścia z jednego stanu ustalonego w inny Autor wykorzystuje metodę prostokątów. Autor szczegółowo, opisuje tą podstawą i powszechnie znaną metodę całkowania numerycznego, nie wypowiada się jednak na temat, dlaczego to właśnie na tą metodę padł jego wybór. Wydaje się, że decyzja taka wymaga komentarza ze względu na fakt, iż metoda prostokątów jest najmniej dokładną metodą całkowania numerycznego. Błąd tej metody jest proporcjonalny do wielkości podprzedziału całkowania, gdzie na przykład w metodzie Simpsona jest proporcjonalny do czwartej potęgi tej długości. Jest to ogromna różnica. Bazując na własnym doświadczeniu w symulacji stałotlenkowych ogni w paliwowych stwierdzam, że metoda prostokątów nie nadawała się między innymi do całkowania prądów wymiany w ogniwie paliwowym potrzebnym do określenia prądu całkowitego płynącego przez ogniwo paliwowe. Błąd był zbyt duży i dopiero zastosowanie metody Simpsona powodowało poprawne zamknięcie równań bilansowych. Zaproponowane przez Autora zwiększanie punktów przedziału znacznie zwiększało koszt obliczeniowy. Należałoby więc wyjaśnić, czy w przypadku zaproponowanego przez Autora kodu

numerycznego rzeczywiście można dowolnie zwiększać ilość punktów w przedziale całkowania i czy zapewniono odpowiednią dokładność tej metody.

Przy weryfikacji wyników obliczeń należy porównać z eksperymentem zarówno wartości aproksymowanej funkcji (w przypadku recenzowanej pracy jest to napięcie) oraz, co istotne, wartości pochodnych na końcach przedziału. Autor przeprowadził porównanie wyników obliczeń napięcie-prąd (sześć przypadków) oraz temperatura-czas (trzy przypadki). Wyniki zestawienia są satysfakcjonujące, z wyjątkiem Rys. 5.3.4., gdzie następuje duża niezgodność pochodnych na końcach przedziału. Autor powinien skomentować źródło różnicy przebiegu procesu rzeczywistego z predykcją.

Rys 6.13 przedstawia regenerację ogniwa rSOC pracującego w trybie przełączania się między SOE i SOFC w równych odstępach czasu. W rozdziale model matematyczny brak jest jednak matematycznego opisu tego procesu.

## Uwagi redakcyjne i stylistyczne

Praca zawiera bardzo niedbale sformatowane równania matematyczne. Ogólna zasada mówi, iż wielkości fizyczne i zmienne zapisujemy kursywą (pochyłym krojem pisma). Natomiast symbole reprezentujące jednostki lub etykiety zapisujemy antykwą (pionowym krojem pisma). Same cyfry również należy pisać antykwą. Zasady te dotyczą zarówno alfabetu greckiego jak i łacińskiego. Aby określić, czy symbol jest zmienną czy też etykietą, trzeba rozważyć, czy można mu przypisać wartość. Jeżeli tak, to symbol powinien być zapisany kursywą, w przeciwnym wypadku antykwą. Operatory, na przykład operator różniczki, zawsze powinny być zapisane antykwą. Antykwą powinny być zapisane również pierwiastki, związki i równania chemiczne. Powyższe zasady dotyczą zarówno równań jak i rysunków czy tabel. W pracy każde równanie pisane jest tylko kursywą przez co trudno określić, co jest wielkością fizyczną, co zmienną a co etykietą. Poniżej dwa wybrane przykłady poprawnie i niepoprawnie sformatowanego równania:

Powinno być:

$$M(H_{\text{wlotowe}} - H_{\text{wylotowe}}) + Q_{\text{wewnetrzne}} + Q_{\text{zewnetrzne}} = \rho \frac{d(V_0 H_{\text{wylotowe}})}{dt}$$

Jest:

$$M(H_{\text{wlotowe}} - H_{\text{wylotowe}}) + Q_{\text{wewnetrzne}} + Q_{\text{zewnetrzne}} = \rho \frac{d(V_0 H_{\text{wylotowe}})}{dt}$$

Powinno być:

$$\eta_{kon,H_2}^{SOE} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}^I p_{H_2O}^0}{p_{H_2}^0 p_{H_2O}^I} \right)$$

Jest:

$$\eta_{kon,H_2}^{SOE} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}^I p_{H_2O}^0}{p_{H_2}^0 p_{H_2O}^I} \right)$$

Podpisy rysunków są zbyt ogólne. Opis wraz z rysunkiem powinien tworzyć jedną całość i zawierać wszystkie informacje niezbędne do jego zrozumienia. Opisy rysunków przedstawiających wyniki obliczeń numerycznych, zaprezentowane w rozdziale „Wyniki”, powinny zawierać wartości podstawnych parametrów, dla których przeprowadzono te obliczenia.

## Wnioski i konkluzja końcowa

Praca doktorska obejmuje (bezpośrednio lub pośrednio) trzydzieści prac naukowych których autorem lub współautorem jest mgr. inż. Konrad Motyliński, opublikowanych na przestrzeni lat 2015–2022 w takich czasopismach, jak International Journal of Hydrogen Energy, Renewable Energy, Energy Conversion and Management, Energies, Archives of Thermodynamics i inne. Zarówno liczbę, jakość, jak i odbiór publikacji przez środowisko naukowe publikacji oceniam bardzo wysoko. Pomimo iż recenzowana rozprawa doktorska bezpośrednio zawiera jedynie część publikacyjnej aktywności Autora, tą która skupia się na modelach dynamicznych, to jednak czytając pracę widać wyraźnie szersze doświadczenie Autora w tematyce ogniwo paliwowych. Opiniowana praca stanowi wartościowy wkład w analizę numeryczną stanów przejściowych ogniwo paliwowe - elektrolizer. Oprócz wartości naukowej posiada wartości projektową i może być wykorzystana w praktyce do projektowania i optymalizacji systemów typu RSOC. W mojej ocenie recenzowana praca spełnia warunki stawiane przez ustawę o których mowa w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, w związku z czym wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

