



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Jałowieckiej zatytułowanej
Intensyfikacja transportu reagentów w ogniwach DFAFC – modelowanie
numeryczne oraz badania doświadczalne

zrealizowanej w Zakładzie Intensyfikacji Procesów Przemysłowych Wydziału Inżynierii Chemicznej
i Procesowej Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Łukasza Makowskiego

Aktualność tematyki i cel pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy udoskonalenia działania ogniwa paliwowego DFAFC (ang. *direct formic acid fuel cell*) poprzez intensyfikację procesów transportu masy. Zainteresowanie magazynami energii, w tym ogniwami paliwowymi, związane jest z coraz szybciej zachodzącymi zmianami klimatycznymi, które są uznawane za jedno z największych zagrożeń dla rozwoju gospodarczego świata w długim okresie. Z tego powodu podejmowane są różnorakie działania w celu osiągnięcia neutralności klimatycznej – chodzi przede wszystkim o zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych z przemysłu, transportu i pozostałych sektorów gospodarczych, wprowadzenie gospodarki o obiegu zamkniętym oraz stworzenie zrównoważonego systemu żywnościowego. Wdrażanie Europejskiego Zielonego Ładu napotyka wiele przeszkód, a zasadność stosowanych metod i wprowadzanych zmian to nieustanny temat rozmów. Niezależnie jednak od trwającej dyskusji nad metodami, terminami i skutecznością proponowanych działań, panuje zgoda co do konieczności oszczędnego korzystania z zasobów naturalnych. Jednym z najistotniejszych problemów do rozwiązania jest zmniejszenie udziału, a w dłuższej perspektywie odejście od paliw kopalnych. Pozyskiwana energia ze źródeł odnawialnych już w tej chwili zaspokaja znaczną część zapotrzebowania państw Unii Europejskiej na energię.

Problemem nadal nierozwiązanym jest magazynowanie energii, bardzo ważne dla upowszechnienia odnawialnych źródeł energii. Z tego powodu prowadzone są szeroko zakrojone badania nad udoskonaleniem znanych i opracowaniem nowych elektrochemicznych metod magazynowania energii, w tym nad ogniwami paliwowymi. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej wpisuje się w trendy prezentowane w literaturze fachowej, których celem jest rozwiązanie jednego z największych problemów współczesnego świata, jakim jest niewątpliwie zabezpieczenie dostaw energii elektrycznej dla gospodarki i gospodarstw domowych. Z wyżej wymienionych powodów uważam, że podjęta przez Autorkę tematyka i postawiony przez nią cel badań są aktualne oraz niezwykle ważne ze względów użytecznych.

Ocena struktury pracy

Rozprawa doktorska liczy 193 strony maszynopisu. W pierwszej części pracy znalazły się kolejno streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, spis symboli, wstęp, cel i zakres pracy, a w rozdziale 3 omówiono rozwój technologii ogniw paliwowych. W rozdziałach od 4 do 8 Autorka przedstawiła wyniki własnych badań. Praca kończy się wnioskami oraz bibliografią, spisem rysunków i tabel. Do manuskryptu dołączono załącznik, w którym zamieszczono rysunek techniczny układu serpentynowego oraz kod programu do analizy wrażliwości pracy ogniwa DFAFC na parametry procesowe i materiałowe. Nie jest to klasyczny układ monografii rozprawy doktorskiej. Rozdziały od 4 do 8, w których zaprezentowane zostały wyniki badań, rozpoczynają się od analizy dotychczasowego stanu badań na podstawie literatury przedmiotu, opisu aparatury, odczynników, stanowisk eksperymentalnych, modelu CFD oraz opisu wyników badań. Każdy rozdział kończy się podsumowaniem. W mojej ocenie zastosowany układ monografii jest w pełni uzasadniony. Doktorantka przeprowadziła cały zestaw różnorodnych badań z zakresu mechaniki płynów, transportu masy i elektrochemii. Taki układ monografii pozwala czytelnikowi zrozumieć cele poszczególnych etapów badań oraz problem badawczy, który ma zostać rozwiązany.

W tekście głównym rozprawy zamieszczono 62 rysunki i 18 tabel. Praca jest napisana poprawnie językowo i wyróżnia się estetyczną szatą graficzną. Występują nieliczne błędy stylistyczne i drobne błędy edytorskie (na przykład str. 40: „Pozostanie (Równanie (13):”); str. 41 równanie (20) i str. 80 równanie (48) – brak jest zgodności jednostek; str. 84 „[...] zaś na Rysunku 23c porównano [...]” – powinno być „[...] zaś na Rysunku 24c porównano [...]”; str. 116 „[...] że ułamek objętościowy CO₂ zbiega w czasie do wartości 1 [...]” – powinno być „[...] że ułamek

objętościowy CO₂ zbiega się w czasie do wartości 1 [...]”; str. 156 „[...] układem z przegrodami i bez z nich stosując komplety [...]” – niepotrzebne „z”).

Ocena części literaturowej

Analiza literatury przedmiotu została przedstawiona w rozdziale 3 oraz we wprowadzeniach do rozdziałów od 4 do 7, liczy 31 stron. Piśmiennictwo cytowane stanowi 175 właściwie dobranych pozycji literaturowych opublikowanych w latach 1889–2025, przy czym zdecydowana większość została wydana po roku 2015. Przeprowadzone studia literaturowe pozwoliły Doktorantce uzasadnić podejmowane przez nią kierunki badań oraz postawić hipotezy badawcze.

W rozdziale 3 opisano rozwój technologii ogniw paliwowych, zalety i wady ogniwa DFAFC na tle innych rozwiązań tego typu urządzeń oraz zasadę działania i budowę ogniw paliwowych z membraną polimerową. Doktorantka uzasadniła konieczność prowadzenia badań nad nowymi układami dystrybucji reagentów w ogniwach paliwowych, które usprawnią transport masy do powierzchni reakcji oraz usuwanie z niej produktów reakcji. We wprowadzeniu do rozdziału 4 zaprezentowała przegląd badań przeprowadzonych nad wpływem różnych rozwiązań kanałów układu dystrybucji reagentów na parametry pracy ogniw paliwowych. Ustaliła, że układ z pojedynczą serpentyną o przekroju prostokątnym kanału będzie najlepszym układem referencyjnym. Rozdział 5 rozpoczyna analiza literatury na temat kanałów z przegrodami. Na podstawie literatury przedmiotu Autorka wyselekcjonowała do badań własnych przegrody o przekroju trapezu prostokątnego i równoramiennej (najwyższy procentowy przyrost maksymalnej gęstości mocy ogniwa). We wprowadzeniu do rozdziału 6 przedstawiła badania prowadzone przy użyciu przezroczystych ogniw paliwowych. Ułatwiło jej to zaprojektowanie i zbudowanie własnego urządzenia tego typu. Wstęp do rozdziału 7 zawiera informacje na temat przeprowadzonych do tej pory badań nad zapewnieniem równomiernej dystrybucji reagentów w ogniwie. W mojej ocenie studia literaturowe przeprowadzone przez mgr inż. Monikę Jałowiecką są wykonane prawidłowo, w sposób jasny wprowadzają czytelnika w kolejno realizowane badania. Znalazłem jednak pewne niejasności wymienione poniżej.

1. Przedstawione wyprowadzenie równania Butlera-Volmera (równanie (20)) zawiera skrót, przez co nie do końca jest jasne, jak powstała jego ostateczna postać. Oczywiście równanie (20) jest doskonale znane, a jego wyprowadzenie można znaleźć w podręcznikach, ale skoro Doktorantka zdecydowała się przedstawić wyprowadzenie w monografii, to w mojej ocenie kolejne jego etapy i użyte symbole powinny zostać wyjaśnione.

2. W równaniu (20) zostały podane jednostki, z których wynika, że nadpotencjał omowy wyrażony jest w voltach, podczas gdy gęstość prądu [mA/cm^2] – proszę o wyjaśnienie braku zgodności jednostek.
3. Jako układ referencyjny dobrano kanał serpentynowy o przekroju prostokątnym, co jest w pełni uzasadnione ze względu na jego powszechne wykorzystanie. Jednocześnie na stronie 45 Autorka, powołując się na badania Mohammediego i współpracowników [84], stwierdza, że przekrojem rekomendowanym jest przekrój trapezowy lub odwrócony trapezowy. Nasuwa się pytanie, z jakiego powodu do dalszych badań wybrano przekrój prostokątny.

Ocena przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników

Do realizacji postawionych celów rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Monika Jałowiecka wykorzystwała obliczeniową mechanikę płynów i badania eksperymentalne. W ramach badań eksperymentalnych wyznaczyła charakterystyki prądowo-napięciowe oraz gęstości mocy standardowego ogniwa DFAFC i jego modyfikacji, wizualizację transportu pęcherzyków w zaprojektowanym i zbudowanym przez nią przezroczystym ogniwie DFAFC oraz stężenie kwasu mrówkowego na wylocie z ogniwa w funkcji czasu przebywania wyznaczone za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W rozdziałach od 4 do 8 opisane zostały wyniki badań przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Monikę Jałowiecką.

W rozdziale 4 przedstawiono rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie, w jej wnętrzu oraz w kanałach określony na podstawie symulacji CFD dla ogniwa z serpentynowym układem dystrybucji paliwa. Wyznaczono również eksperymentalnie charakterystyki prądowo-napięciowe oraz gęstości mocy ogniwa DFAFC dla różnych natężeń przepływu roztworu kwasu mrówkowego. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka ustaliła, że zwiększenie stężenia kwasu mrówkowego i natężenia przepływu nie prowadzi do efektywnego usprawnienia ogniwa DFAFC, stąd dla intensyfikacji transportu masy konieczne jest stosowanie metod takich jak modyfikacja kształtu kanału lub udoskonalenie dystrybucji reagentów w interkonektorze ogniwa paliwowego.

Badania nad intensyfikacją wymiany masy zostały opisane w rozdziale 5. Doktorantka do turbulizacji przepływu wykorzystwała dwa rodzaje przegród o kształcie przekroju trapezu prostokątnego i równoramiennego. Na podstawie przeprowadzonych symulacji CFD wyznaczyła rozkłady stężeń kwasu mrówkowego przy membranie oraz wzdłuż drogi przepływu w serpentynie,

jak również gęstości strumieni konwekcyjnych. Opierając się na uzyskanych wynikach, do dalszych badań wybrała ogniwo z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego jako rozwiązanie bardziej korzystne pod względem usuwania przylegających do powierzchni elektrody pęcherzyków ditlenku węgla. Walidacja obliczeń numerycznych została przeprowadzona przez porównanie obliczonego stężenia kwasu mrówkowego na wylocie z ogniwa DFAFC z wyznaczonym eksperymentalnie. Na podstawie wyznaczonych charakterystyk prądowo-napięciowych Doktorantka wykazała, że wydajność ogniwa z przegrodą o przekroju prostokątnym jest większa od ogniwa ze standardowym kanałem serpentynowym oraz z przegrodą o przekroju trapezu równoramiennego. Jednocześnie wzrost mocy ogniwa DFAFC jest znacznie większy od wzrostu mocy pompowania wynikającej z większych strat ciśnienia (geometria przegród została zgłoszona do postępowania patentowego nr 440498).

Wpływ orientacji przestrzennej ogniwa DFAFC na charakterystykę prądowo-napięciową i charakterystykę gęstości mocy ogniwa oraz na przepływ dwufazowy w układzie serpentynowym został opisany w rozdziale 6. W celu realizacji tej części badań Doktorantka zaprojektowała i zbudowała przezroczyste ogniwo DFAFC. Wizualizacja przepływu pęcherzyków ditlenku węgla przez kanał standardowej serpentyny pozwoliła jej powiązać wysoką gęstość mocy i prądu granicznego w orientacji ogniwa pionowo-poziomej ze względnie niską akumulacją pęcherzyków gazu. W serpentynie z przegrodami, po wypełnieniu kanału ditlenkiem węgla nie występowało cykliczne usuwanie gazu z ogniwa charakterystyczne dla standardowej serpentyny. W tym przypadku Doktorantka zaobserwowała występowanie ciągłego przepływu pierścieniowego gazu nad elektrodą, który wymusza przepływ roztworu kwasu mrówkowego przez porowatą elektrodę. Taki obraz przepływu wyjaśnia występowanie znacznie większych spadków ciśnienia w kanale z przegrodami. Z przeprowadzonych wizualizacji przepływu dwufazowego wynika równocześnie, że dalsze badania nad ogniwem DFAFC powinny obejmować poszukiwanie materiałów elektrodowych do powierzchni, których adhezja ditlenku węgla będzie zmniejszona.

W rozdziale 7 Doktorantka przeprowadziła badania nad dystrybucją reagentów w nowym układzie składającym się z sieci wzajemnie przecinających się kanałów nazwanym układem mesh. Opierając się na symulacji CFD, zaprojektowała i zoptymalizowała wymiary dystrybutora, które pozwalają uzyskać równomierną dystrybucję strumieni roztworów kwasu mrówkowego. Zaproponowała również modyfikację układu mesh, wprowadzając zamiast przegród w kształcie rombu przegródę o kształcie ściętego graniastosłupa prostego o podstawie trójkąta. Taki kształt przegród pozwolił zintensyfikować proces transportu masy poprzez ukierunkowanie

przepływających strumieni w głąb elektrody. Maksymalna gęstość mocy ogniwa DFAFC z układem mesh o zmodyfikowanych przegrodach była nieznacznie niższa niż dla układu serpentynowego, zapewniała jednak znacznie szerszy zakres prądów. Zaproponowana przez Doktorantkę modyfikacja układu mesh jest obecnie przedmiotem postępowania patentowego (zgłoszenie nr 446919).

Doktorantka opracowała również teoretyczny model umożliwiający wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa DFAFC bez uwzględniania danych ciśnieniowo-stężeniowych z CFD. Opracowany model może być wykorzystany do oceny wrażliwości pracy ogniwa DFAFC na zmianę parametrów procesowych i materiałowych (na przykład grubości membrany i elektrod, temperatury i stężenia reagentów). Do rozprawy został dołączony kod obliczeniowy napisany w programie Matlab pozwalający przeprowadzić obliczenia przy użyciu opracowanego modelu (załącznik 2).

Opierając się na przedstawionych w rozprawie wynikach badań, za największe osiągnięcia Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej uznaję:

- opracowanie przegród o przekroju trapezu prostokątnego, których użycie w kanale serpentynowym pozwala uzyskać wzrost mocy ogniwa DFAFC przy względnie umiarkowanym wzroście strat ciśnienia (kształt przegród został zgłoszony do postępowania patentowego nr 440498);
- udoskonalenie dystrybutora reagentów typu mesh oraz opracowanie przegród o geometrii ściętych graniastosłupów prostych o podstawie trójkąta, które ukierunkowują przepływ cieczy w głąb elektrody poprzez zderzenie strumienia z pochyłą ścianą przegrody (opracowane przegrody zostały zgłoszone do postępowania patentowego nr 446919);
- zaprojektowanie i zbudowanie przezroczystego ogniwa DFAFC, które umożliwiło wizualizację przepływu dwufazowego w kanale serpentynowym i tym samym wyjaśnienie wpływu orientacji przestrzennej ogniwa oraz przegród na usuwanie pęcherzyków ditlenku węgla z kanałów;
- opracowanie teoretycznego modelu, który umożliwia wyznaczenia charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa DFAFC bez uwzględniania danych ciśnieniowo-stężeniowych uzyskanych na podstawie obliczeniowej mechaniki płynów.

Czytając rozprawę doktorską Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej, nasunęło mi się kilka pytań dyskusyjnych i komentarzy:

1. Na str. 61 Autorka zamieściła informację, że przedstawione charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw paliwowych stanowią uśrednienie pięciu wykonanych pomiarów w odstępach dwusekundowych. Jednocześnie na wykresach zostały zamieszczone tak zwane słupki błędów (na przykład rys. 13 i rys. 32). Czy zamieszczone słupki błędów określono na podstawie wartości odchylenia standardowego, czy też są to przedziały ufności? Czy uśrednianie wyników poprzez przeprowadzenie powtórzeń uzyskanych w jednej próbie jest wystarczającą informacją na temat powtarzalności przeprowadzonych pomiarów? Czy przeprowadzono i porównywano wyniki niezależnie od wykonanych eksperymentów?
2. Na str. 85–86 przedstawiono i omówiono wyniki pomiarów strat ciśnienia podczas przepływu roztworu kwasu mrówkowego przez układ ze standardowym kanałem wstęgowym oraz przez układ z przegrodą o przekroju rombu prostokątnego. Nie znalazłem w pracy informacji na temat pomiarów spadków ciśnienia, ich dokładności oraz powtarzalności. Proszę o uzupełnienie tych informacji podczas obrony.
3. Opis procedury kondycjonowania membran zamieszczony został w podrozdziale 4.2.4 (str. 59). Czy przedstawiona procedura została opracowana przez Doktorantkę, czy też została zaczerpnięta z literatury?
4. W rozdziale 7 zamieszczone zostały wyniki badań dla układu mesh. Autorka na str. 118–119 scharakteryzowała różne rozwiązania dystrybucji reagentów w kanałach interkonektorów ogniw paliwowych. Czy Doktorantka może wyjaśnić, czym się kierowała, wybierając do badań optymalizacyjny układ typu mesh?

Wniosek końcowy

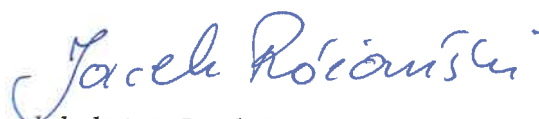
Napisana przez Panią mgr inż. Monikę Jałowiecką rozprawa doktorska świadczy o tym, że Autorka posiada dużą wiedzę z zakresu mechaniki płynów, procesów wymiany masy i elektrochemii. Doskonale poradziła sobie zarówno z wykorzystaniem w badaniach obliczeniowej mechaniki płynów, jak i metod eksperymentalnych (pomiarów elektrochemicznych, wizualizacji przepływu dwufazowego oraz czasu przebywania reagentów w kanale). Na podkreślenie zasługuje duża ilość przeprowadzonych czasochłonnych obliczeń i eksperymentów, których wyniki stanowiły źródło do kompleksowej oceny zaproponowanych modyfikacji kanałów układu serpentynowego oraz układu typu mesh. Określony przez Doktorantkę cel badań został zrealizowany, a przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki w istotny sposób wzbogacają zasób wiedzy

o przepływie reagentów w kanale serpentynowym oraz w układach typu mesh. Część uzyskanych wyników została już przez Doktorantkę opublikowana w renomowanych czasopismach. Cztery prace zostało opublikowane w czasopismach znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR), a w trzech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem. Dwie prace ukazały się w renomowanym czasopiśmie „Chemical Engineering Journal”, a jedna w branżowym czasopiśmie „Energy”.

Podsumowując, recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione w recenzji uwagi i pytania nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy. W mojej ocenie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej spełnia wymogi określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej oraz duże znaczenie praktyczne uzyskanych przez nią wyników badań dla rozwoju ogniwi paliwowych, zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej *Intensyfikacja transportu reagentów w ogniwach DFAFC – modelowanie numeryczne oraz badania doświadczalne*. Należy nadmienić, że opublikowane prace w czasopismach naukowych, których Pani mgr inż. Monika Jałowiecka jest współautorką, zostały dostrzeżone przez środowisko naukowe. Praca *Mass transport enhancement in direct formic acid fuel cell with a novel channel design* opublikowana w czasopiśmie „Chemical Engineering Journal” była w ciągu ostatnich dwóch lat cytowana dwadzieścia jeden razy, natomiast praca *Mathematical approaches to modelling the mass transfer process in solid oxide fuel cell anode* opublikowana w czasopiśmie „Energy” była cytowana trzydzieści razy, co świadczy o dużym zainteresowaniu specjalistów zajmujących się projektowaniem ogniwi paliwowych badaniami Pani mgr inż. Moniki Jałowieckiej. Opracowane przez Doktorantkę przegrody są zgłoszone do dwóch postępowań patentowych (nr 440498 i 446919), co może w przyszłości skutkować ich wdrożeniem.

Poznań, 20 marca 2025 roku


dr hab. inż. Jacek Różański, prof. PP