



Kraków 30.08.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej:

Modelowanie mikrostrukturalnych uwarunkowań procesów zachodzących w porowatych elektrodach węglanowego ogniwa paliwowego

Autor rozprawy: mgr inż. Samih Haj Ibrahim

1. Przedmiot oceny

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska składająca się ze wstępu, siedmiu rozdziałów, podsumowania, omówienia możliwych kierunków dalszych badań oraz spisu literatury. Całość poprzedzona jest streszczeniem pracy w j. polskim i j. angielskim. Wykaz literatury jest typowy dla tego typu prac i zawiera 134 pozycje, z których 21 opublikowano w okresie ostatnich pięciu lat. Wykaz literatury jednoznacznie ilustruje aktualność poruszanej tematyki badawczej, ale równocześnie odnosi się do prac o charakterze historycznym. Autor zamieścił w przeglądzie literatury pozycje sięgające aż 1801 roku wydania.

Problematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań eksperymentalnych oraz modelowania numerycznego z wykorzystaniem tzw. modeli pola pełnego (full-field models) ukierunkowanych na analizy przepuszczalności gazowej oraz zachowania się elektrolitu wewnątrz porowatej mikrostruktury katody w węglanowym ogniwie paliwowym (MCFC – molten carbonate fuel cell).

Wraz ze wzrostem mocy obliczeniowych współczesnych komputerów możliwe jest opracowywanie zaawansowanych modeli numerycznych coraz pełniej odzwierciedlających rolę silnie niejednorodnych morfologii mikrostruktur materiałów w przebiegu rozpatrywanych procesów czy zjawisk. Modele pola pełnego w sposób bezpośredni uwzględniające mikrostrukturę materiałów podczas symulacji numerycznej umożliwiają zrozumienie pewnych mechanizmów kontrolujących dany proces, które są trudne, a czasem wręcz niemożliwe, do monitorowania w badaniach eksperymentalnych.

Przykładem wykorzystania materiałów o znacznych niejednorodnościach, w formie rozległej porowatości, w praktycznych zastosowaniach są materiały na ogniwa paliwowe intensywnie rozwijane w obszarze energetyki.

Prace nad rozwojem energetyki bazującej na ogniwach paliwowych są prowadzone w wielu renomowanych ośrodkach badawczych ze względu na konieczność uzupełniania niedoborów energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych. Wyniki badań w tym obszarze mają potencjał

do publikacji w wysoko punktowanych czasopismach naukowych.

W tym aspekcie recenzowana praca wnosi wkład w obszar zarówno badań numerycznych jak i laboratoryjnych nad oceną wpływu mikrostruktury na procesy fizykochemiczne zachodzące w ogniwie, a tym samym umożliwia świadome projektowanie mikrostruktury materiału katody.

2. Ocena pracy doktorskiej

W pierwszym rozdziale pracy Autor przedstawił motywację do podjęcia tematyki rozprawy doktorskiej omawiając koncepcję działania ogniw paliwowych, historię ich rozwoju jak również aktualny stan rozwiązań obejmujący ogniwa z polimerową membraną, alkaiczne, z kwasem fosforowym, ze stałym tlenkiem np. itru oraz węglanowe ogniwa paliwowe. Tym ostatnim poświęcona jest realizowana praca.

W związku z powyższym rozdział drugi, stanowi charakterystykę stanu literatury związanego z badaniami nad węglanowymi ogniwami paliwowymi. Ta część przeglądu ma charakter opisu książkowego, w którym scharakteryzowano zasadę działania ogniwa oraz jego budowę z uwzględnieniem kolejnych warstw. Zamieszczono również omówienie wpływu składu chemicznego materiału katody na pracę ogniwa wskazując liczne badania literaturowe obejmujące te zagadnienia. Szczególny nacisk położono natomiast na rolę morfologii mikrostruktury katody w odniesieniu do porowatości, powierzchni właściwej i rozkładu wielkości porów na charakterystykę pracy ogniwa paliwowego co jest głównym tematem rozprawy. W tej części jednoznacznie wskazano, że poprzez właściwe zaprojektowanie mikrostruktury katody istnieje możliwość poprawy wydajności reakcji elektrodowych. Ostatnia część rozdziału drugiego poświęcona została aspektom ekonomicznym wdrożenia i sytuacji rynkowej różnych typów ogniw ze wskazaniem na możliwość wykorzystania MCFC również w aspekcie separacji dwutlenku węgla co w świetle obowiązujących założeń gospodarki niskoemisyjnej stanowi siłę pędną dalszych prac nad tego typu rozwiązaniami.

Rozdział trzeci jest wprowadzeniem w zagadnienia modelowania numerycznego materiałów o porowatej mikrostrukturze z wykorzystaniem modeli pola-pełnego umożliwiających pełne, jednoznaczne odwzorowanie morfologii mikrostruktury w symulacjach komputerowych. Wskazano na możliwość opracowania tego typu modeli bazując bezpośrednio na wynikach badaniach laboratoryjnych np. z wykorzystaniem tomografii komputerowej lub poprzez wykorzystanie modeli numerycznych do generacji statystycznie reprezentatywnych cyfrowych mikrostruktur. Jednakże, w opinii recenzenta przedstawiony przegląd literatury jest bardzo zawężony i nie przedstawia w pełni różnych podejść wykorzystujących wyniki badań eksperymentalnych (np. technika zglądów równoległych) i numerycznych (np. metoda Monte Carlo) stosowanych w literaturze do odtworzenia złożonej charakterystyki porowatości. W rezultacie nie wspomniano o wielu trudnościach w interpretacji wyników badań jak również nie omówiono wad i zalet dostępnych podejść numerycznych. W tym przypadku skupiono się głównie na różnych wariantach metody generacji kul w przestrzeni obliczeniowej. Podobne zastrzeżenia związane są z omówieniem metod rozwiązania równań różniczkowych opisujących fizykę modelowanego zjawiska z wykorzystaniem wspomnianej koncepcji cyfrowych mikrostruktur. Autor wspomina o metodzie elementów skończonych,

elementów dyskretnych i objętości skończonych, co jest poprawne, jednak nie przedstawia bardziej ogólnego spojrzenia na zalety i wady dwóch ogólnych kategorii podejść, modeli bazujących na dyskretyzacji domeny obliczeniowej poprzez siatkę elementów oraz chmurę punktów.

W opisie tego rozdziału doktorant często stosuje niestety zbyt ogólne stwierdzenia bez ich głębszego wyjaśnienia (np. rozkład odkształcenia czy geometria modelu), lub przedstawia wyniki bez podania skali/jednostek prezentowanych wartości. W opinii recenzenta ten rozdział stanowi najslabszą część ocenianej rozprawy doktorskiej.

Rozdział czwarty jest pewnego rodzaju podsumowaniem motywacji do podjęcia tematu oraz omówieniem zakresu prowadzonych prac laboratoryjnych oraz numerycznych. W opinii recenzenta stanowi on integralną całość z rozdziałem piątym w którym zdefiniowano cel pracy, którym jest określenie wpływu mikrostruktury katody ogniwa MCFC na kinetykę zachodzących w nim procesów fizykochemicznych. W tej części zdefiniowano również zakres i kolejne etapy badań. W rozdziale brak jest natomiast jasno wyartykułowanej tezy rozprawy doktorskiej.

Rozdział szósty poświęcony jest omówieniu analizowanych w pracy składów mas lejnych wykorzystanych do wytworzenia próbek katod ogniwa MCFC jak również krótkiej charakterystyki samego procesu ich wytwarzania na drodze odlewania z gęstwy, wypalania i spiekania. Proces wytwarzania jest niezmiernie istotny z punktu widzenia zrozumienia koncepcji opracowywanego modelu numerycznego do generacji statystycznie reprezentatywnych modeli cyfrowych mikrostruktur. W pracy założono systematyczne badania wpływu zawartości mąki pszennej kosztem części ciekłej w masach lejnych na charakter uzyskiwanych porowatości. Badania uzupełnione są również o ocenę wpływu innego czynnika porotwórczego jakim jest granulata butyralu poliwinylu (PVB). W tym przypadku zakres prowadzonych analiz jest mniej systematyczny i ograniczony do dwóch przypadków bez jednoznacznego wyjaśnienia przyczyn podjęcia takiej decyzji.

Pierwsza część rozdziału siódmego opisuje metodykę badań laboratoryjnych z uwzględnieniem pomiarów wielkości proszków bazowych oraz charakterystyki mikrostrukturalnej spieków. W badaniach wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową następnie uzupełnioną o badania mikro-tomografii komputerowej porowatego spieku. Do charakterystyki porowatości wykorzystano miary w formie m.in. powierzchni właściwej, rozkładu wielkości porów, średniej wielkości porów, a także zdefiniowano współczynnik określający krętość kanałów i zwężalność przestrzeni porowej. Wyniki prac z wykorzystaniem programów Skyscan oraz ImageJ (Fiji) zamieszczono w rozdziale ósmym.

Uzyskane wyniki badań są znaczącym osiągnięciem pracy doktorskiej ponieważ umożliwiają nie tylko bezpośrednie badanie eksperymentalne wpływu składu mas lejnych na porowatość ale również zapewniają możliwość pozyskania unikatowych danych do opracowania modelu pola pełnego i weryfikacji uzyskiwanych z jego pomocą wyników obliczeń numerycznych.

W omawianych wynikach badań nie jest jednak jasne na jakiej podstawie zdefiniowano rozmiar artefaktów na poziomie 4 wokseli oraz czy weryfikowano poprawność uzyskanej porowatości na drodze automatycznej binaryzacji algorytmem Otsu. Uzyskany rozkład

wielkości porowatości wskazuje na dość duży udział porowatości poniżej $5\mu\text{m}$, co może być czynnikiem zaburzającym ocenę stanu mikrostruktury ze względu na rozdzielczość pomiarową.

Druga część rozdziału siódmego stanowi opis koncepcji opracowywanego modelu generacji cyfrowej reprezentacji mikrostruktury. To podejście jest niewątpliwie głównym osiągnięciem niniejszej pracy. Zaproponowany algorytm bazuje na mechanizmie generacji nieprzecinających się kul w przestrzeni obliczeniowej reprezentujących cząsteczki proszku niklu, cząsteczki proszku porotwórczego oraz fazy ciekłej. Ten etap uzupełniony jest poprzez symulacje zagęszczania upakowania kul w przestrzeni obliczeniowej z wykorzystaniem możliwości oferowanych przez pakiet dynamiki molekularnej Lammms. Ta dwuetapowa procedura prowadzi po usunięciu kul reprezentujących fazę ciekłą do uzyskania cyfrowej morfologii mikrostruktury katody MCFC. Omówiony algorytm w sposób uproszczony odzwierciedla zjawiska zachodzące podczas spiekania. Diagram z rysunku 29 porządkuje działanie zaproponowanego algorytmu, jednak nie w pełni umożliwia zrozumienie jakie dokładnie parametry modelu były zmieniane aby uzyskać mikrostrukturę bliższą do tej po procesie spiekania. Brakuje przykładowych wyników ilustrujących wpływ np. liczby kroków czasowych na uzyskiwane wyniki. Tak przygotowane modele cyfrowych mikrostruktur były dyskretyzowane siatką elementów objętości skończonych aby umożliwić obliczenia symulacji przepływu elektrolitu przez katodę. Nie jest jednak jasne, jak wyglądała wynikowa siatka oraz co autor rozumie pod pojęciem kryterium zbieżności stosowanym do określenia stopnia dyskretyzacji modelu. Opis samego opracowanego modelu CFD również jest dość pobieżny.

Rozdział ósmy zawiera przedstawienie głównych wyników badań eksperymentalnych oraz numerycznych uzyskanych z wykorzystaniem omówionych powyżej modeli numerycznych. Po przeprowadzonej procedurze wizualizacji danych z mikro-tomografu zidentyfikowano minimalny rozmiar zbiory danych pomiarowych zapewniający reprezentatywność dalszej analizy. Takie podejście minimalizuje czas niezbędny do uzyskiwania wyników a jednocześnie zapewnia ich wysoką jakość. W rezultacie dalsze analizy prowadzone były w podobszarze o wymiarze $100\mu\text{m}^3$ i skupiały się na ilościowej charakterystyce mikrostrukturalnej z wykorzystaniem omówionych wcześniej miar. Wydaje się, że w przedstawionej analizie nie wykorzystano miary zwężalności, która jest wartościowym wskaźnikiem stanu mikrostruktury z punktu widzenia analizy przepływów. Pytaniem jest również jaką inną metodą można dokładniej scharakteryzować stan porów o rozmiarze poniżej $5\mu\text{m}$. Uzyskane dane ilościowe posłużyły następnie do identyfikacji parametrów opracowanego modelu generacji cyfrowych modeli mikrostruktur, tak aby umożliwiał on uzyskiwanie cyfrowych reprezentacji statystycznie odzwierciedlających stan mikrostruktury badanych próbek. Wykazano, że opracowany model generacji cyfrowych mikrostruktur jest w stanie odwzorować specyfikę kolejnych mikrostruktur badanych próbek. Zgodnie z oczekiwaniami pewne rozbieżności pomiędzy modelem a wynikami badań obserwowane są w przypadku najmniejszych porów o rozmiarze zbliżonym do zdolności rozdzielczej wykorzystanego mikro-tomografu. Nie jest jednak jasne, z czego wynika uzyskana numerycznie większa jednorodność krętości kanałów w stosunku do wyników badań eksperymentalnych. Wskazano również na duże rozbieżności w przypadku porównania powierzchni właściwej porowatości, oraz omówiono metodę



rozbudowania opracowanego algorytmu minimalizującą te różnice. W tym aspekcie prowadzono badania wspólnie z grupą badawczą z uniwersytetu Ulm, w Niemczech. W tym przypadku nie jest jednak jasne czy zastosowany algorytm modyfikacji powierzchni zaburza uzyskany udział objętości porowatości. W opisie autor rozprawy słusznie wskazał na pewne ograniczenia opracowanego modelu z punktu widzenia jego uniwersalności, co nie umniejsza dużego osiągnięcia jakim jest zaproponowanie bardzo wartościowej metodyki generacji modeli cyfrowych mikrostruktur materiałów porowatych. W kolejnej części omówione zostały wyniki badania przepuszczalności katod z wykorzystaniem serii modeli cyfrowych mikrostruktur oraz obliczeń metodą objętości skończonych. W tej części wykorzystano wspomnianą wcześniej miarę zwięzłości, porównano również wyniki przepuszczalności z wynikami badań eksperymentalnych oraz wynikami modeli dostępnych w literaturze uwzględniających wpływ porowatości. Uzyskane wyniki wniosły wartościowy wkład w dyskusję nad charakterystyką wpływu porowatości na przepuszczalność. W kolejnym etapie prowadzono analizy nowych wariantów mikrostruktur z wykorzystaniem opracowanego i zweryfikowanego podejścia numerycznego. Wyniki obliczeń numerycznych uzupełniano również wynikami badań eksperymentalnych. Ostatnia część rozdziału ósmego poświęcona została omówieniu wyników symulacji podciągania kapilarnego elektrolitu w badanych modelach katod. Szkoda, że autor nie zdecydował się na przedstawienie uzyskanych wyników z rysunku 60 dla wszystkich analizowanych modeli z uwzględnieniem M4 i P5. Na bazie przeprowadzonej analizy zaproponowano pewną interpretację mechanizmu reakcji katodowej w przypadku tworzenia się cienkich warstw elektrolitu na powierzchni porów co jest wartościowym wynikiem prowadzonych badań.

Zestawienie wszystkich wyciągniętych z pracy wniosków znajduje się w dziewiątym rozdziale rozprawy, natomiast plany dalszej pracy zestawiono w ostatnim, dziesiątym rozdziale. Ta część jest bardzo wartościowa ponieważ wskazuje na świadomość doktoranta odnośnie zalet i ograniczeń aktualnie opracowanego podejścia.

3. Uwagi szczegółowe

Praca napisana jest generalnie starannie z zachowaniem standardów tekstu naukowo-technicznego. Jakość ilustracji jest zazwyczaj na bardzo dobrym poziomie. W pracy występuje nieznaczna liczba drobnych błędów gramatycznych i edytorskich. Formatowanie literatury jest spójne, aczkolwiek często w pracach wieloautorskich wskazano jedynie głównego autora.

4. Uwagi dyskusyjne

Proszę przedstawić wyjaśnienia następujących kwestii w formie pisemnej:

1. Jakie inne podejścia poza mikro tomografią można zastosować do uzyskania informacji odnośnie trójwymiarowego stanu mikrostruktury.
2. Na jakiej podstawie zdefiniowano rozmiar artefaktów w badaniach mikro tomograficznych na poziomie 4 wokseli?
3. Jak weryfikowano poprawność uzyskanego udziału porowatości na drodze automatycznej binaryzacji algorytmem Otsu?
4. Jakie parametry modelu mogą być zmieniane aby uzyskać mikrostrukturę bliższą do tej



po procesie spiekania.

5. Jak analizowano zbieżności modelu pod kątem określenia właściwego stopnia dyskretyzacji modelu?
6. Jakie są czasy obliczeniowe generacji modelu cyfrowej mikrostruktury, i jakiej zmianie ulegają w przypadku założenia rozmiaru cząstek fazy ciekłej poniżej 1 μm ?
7. Z czego wynika uzyskana numerycznie większa jednorodność krętości kanałów w stosunku do wyników badań eksperymentalnych?
8. W jakim stopniu zastosowany algorytm modyfikacji powierzchni zaburza uzyskany udział objętości porowatości?

5. Podsumowanie

Autor na bazie zaproponowanych założeń właściwie przeprowadził prace w swoim doktoracie wykazując się wymaganą dojrzałością naukową. Zaprezentował umiejętności i wiedzę niezbędną do samodzielnego sformułowania oraz rozwiązania zagadnienia naukowego.

Za główne osiągnięcia pracy uważam:

- pozyskanie obszernego zestawu danych eksperymentalnych ilustrujących złożoność budowy analizowanych materiałów,
- opracowanie algorytmu i metody generacji statystycznie reprezentatywnych modeli cyfrowych mikrostruktur materiałów porowatych stosowanych w katodach MCFC,
- praktyczne wykorzystanie opracowanych modeli w interpretacji mechanizmów zachodzących w katodach co zapewnia ich pełniejsze zrozumienie oraz daje możliwość świadomego projektowania dedykowanych materiałów do zastosowań w katodach MCFC,
- zaproponowanie dodatkowego mechanizmu reakcji katodowej wyjaśniającego obserwowany wzrost osiągnięć ogniwa.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne są w dużej mierze dyskusyjne i wynikają z dużego zainteresowania recenzenta przedstawioną tematyką rozprawy. Praca w skali wymiarowej i w przestrzeni trójwymiarowej, z którą zmierzył się doktorant jest bowiem niezwykle skomplikowana i złożona, zarówno z eksperymentalnego jak i numerycznego punktu widzenia. W związku z powyższym, przedstawione uwagi nie obniżają pozytywnej oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej, która jest wartościową pozycją naukową. Uważam, że opiniowana rozprawa doktorska, spełnia warunki określone obowiązującą ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym z 2003 r. z późn. zm. Zatem wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Samiha Haj Ibrahim do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny oraz edycyjny rozprawy, a także oryginalność zaproponowanych rozwiązań numerycznych, szczególnie w aspekcie opracowania modelu cyfrowej mikrostruktury, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Samiha Haj Ibrahim.