



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 10.10.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej
magistra inż. Piotra Andrzeja Rysia
**pt. „Badania elektrochemiczne nad procesami starzenia bateriach kwasowo-
ołowiowych” („Electrochemical studies of ageing in lead-acid batteries”)**

Rozprawa doktorska magistra **Piotra Andrzeja Rysia** wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem doktorów hab. inż. Macieja Siekierskiego i Piotra Biczela, dotyczy diagnostyki akumulatorów kwasowo-ołowiowych z próbą opisu modeli ich starzenia wraz z powiązaniem z odpowiedziami prądowymi/napięciowymi ogniwa. W obecnej chwili akumulatory kwasowo-ołowiowe są niezwykle ważnym elementem w systemach magazynowania energii co jest związane z zasilaniem awaryjnym i są poważną konkurencją w stosunku do innych elektrochemicznych źródeł energii takich jak np. ogniwa litowo-jonowe. Akumulatory ołowiowo-kwasowe (LAB – Lead Acid Battery) pomimo tego, że mają znacznie mniejszą gęstość energii działają w znacznie szerszym zakresie temperatur, co przy niskiej cenie komponentów i ich dostępności oraz prawie 100%-wym recyklingu, mają dużą szansę odegrać kluczową rolę w rozwiązywaniu narastających problemów energetycznych. W celu uzyskania wysokiego stopnia niezawodności tego typu systemów energetycznych podczas ich użytkowania, potrzebne są metody diagnostyczne mogące natychmiastowo określić poziom zużycia przy jednoczesnej sygnalizacji awarii i jej przyczyny podczas ich pracy. Niestety, jak do tej pory wiedza na temat akumulatorów ołowiowo-kwasowych z zakresu modelowania baterii kwasowo-ołowiowych jest stosunkowo niewielka i ograniczona i głównie jest skoncentrowana na aspektach praktycznych. Ciągłe napotykamy się na brak dobrego modelu, w którym istniałoby powiązanie specyficznych reakcji i procesów chemicznych powiązanych z procesem starzenia się ogniwa z odpowiedziami prądowymi/napięciowymi baterii. Tego typu wiedza jest bardzo istotna przy podjęciu działań w celu zapobieżenia w skróceniu okresu użytkowania baterii. Uzyskane informacje pomogą w odpowiednim dostosowaniu warunków ładowania, temperatury i przeprowadzeniu odpowiednich zabiegów przeciwdziałających procesom skracającym żywotność akumulatora.

Celem rozprawy było zaproponowanie przez Doktoranta szeregu modeli zmian starzeniowych w akumulatorze LAB i zaproponowania metod diagnostycznych mogących mieć zastosowanie w przemyśle. W rozprawie są brane pod uwagę modele opracowane na podstawie rezultatów uzyskanych podczas badań rezystancji polaryzacyjnej, na podstawie pomiarów efektu „*coup de fouet*” i przy użyciu spektroskopii impedancyjnej. Ponadto w rozprawie są przedyskutowane dodatkowo problemy dotyczące słuszności proponowanych w literaturze modeli obwodów zastępczych ogniwa i baterii oraz w stosunku wpływ konstrukcji ogniwa na szybkość ich starzenia przy uwzględnieniu ww. modeli. Doktorant w swojej rozprawie doktorskiej porównał i zanalizował obecnie istniejące techniki pomiarowe pojemności z zaproponowanymi przez siebie.

Problematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ważna i jest związana z udoskonaleniem ogniwa ołowiowo-kwasowych, które pomimo prawie 170 letniego istnienia ciągle odgrywają kluczową rolę w przemyśle motoryzacyjnym. Są także stosowane jako rezerwuary energii o wysokiej pojemności energetycznej. Akumulatory ołowiowo-kwasowe ze względu na walory ekonomiczne i łatwość obsługi, jeszcze przez długi czas nie będą

zastąpione innymi źródła prądu. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest ważna ze względów poznawczych jak i praktycznych. Podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana.

Rozprawa została przedłożona w formie książki, napisanej w języku angielskim i wydanej przez Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej obejmującej 273 strony, 96 rysunków oraz 76 tabel. Spis literatury zawiera 174 pozycje w skład których wchodzi głównie artykuły naukowe, patenty i „linki”. Praca doktorska magistra inż. Piotra Andrzeja Rysia składa się ze streszczeń w języku angielskim i polskim (4 strony), wprowadzenia (3 strony), części teoretyczno-literaturowej (78 stron), części eksperymentalnej (101 stron), omówienia uzyskanych wyników (52 stron), wniosków końcowych (6 stron), uzupełnień (appendiksu) (20 stron) oraz spisu literatury (12 stron). Do rozprawy zostały załączone spis publikacji i prezentacji autora na konferencjach naukowych.

Rozdziały I-IV stanowią tzw. część literaturową i są wprowadzeniem oraz przygotowaniem czytelnika do problematyki akumulatorów ołowiowo-kwasowych, która jest poruszona przez Doktoranta w częściach związanych z eksperymentem i interpretacją wyników.

Rozdział I stanowi wstęp do przyszłych rozważań w następnych rozdziałach na temat akumulatorów LAB. Doktorant opisał stan obecny akumulatora kwasowo-ołowiowego od momentu jego powstania wraz ze współczesną pozycją w stosunku do innych elektrochemicznych źródeł energii. Krótko przedstawił współczesne zastosowanie LAB, jak i również problemy związane z ich badaniem i eksploatacją.

W Rozdziale II Autor omawia w szczególności zasadę konstrukcji, stosowane materiały oraz procesy zachodzące w akumulatorze LAB podczas ładowania i rozładowania z uwzględnieniem reakcji ubocznych mających niekorzystny wpływ na działanie ogniw. Są także poruszane zagadnienia zakresu sposobów ładowania baterii i ich wpływu na stan użyteczności akumulatora. Przedstawiono także problem starzenia się akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

W Rozdziale III Autor omówił metody diagnozowania akumulatorów. Zdefiniował pojęcia „State of Charge” i „State of Health” i jednocześnie podał sposób w jaki się te parametry oblicza. Zostało poparte konkretnymi przykładami. Doktorant opisał także niektóre z metod stałoprądowych polegających na pośrednim pomiarze rezystancji wewnętrznej ogniw. Doktorant nie pominął opisu zjawiska „*coup de fouet*”. Na koniec rozdziału Autor zamieścił dość obszerny opis wybranych zagadnień zakresu badań impedancyjnych. Opis ten został poszerzony o podstawowe informacje z zakresu pomiarów impedancyjnych, w celu wprowadzenia w to zagadnienie czytelnika, który miał niewielką styczność z tą metodą pomiarową. Ponadto Autor skoncentrował się w tej części rozdziału na występujących w widmach impedancyjnych elementach dyfuzyjnych jak również ich matematycznym przybliżeniom w postaci obwodów zastępczych.

W Rozdziale IV Doktorant opisał stan rozwiązań przemysłowych przy zastosowaniu akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Wskazał na problemy wynikające z wykorzystania prostowników do ładowania wprowadzenia systemów zarządzania bateriami (BMS) Doktorant wskazał na możliwe zagrożenia wynikające z niewłaściwej eksploatacji akumulatorów ołowiowo-kwasowych. Opisał także zagadnienia związane z odsiarczaniem akumulatora w celu odzyskania przynajmniej części utraconej pojemności i przywrócenia akumulatora do ponownego użytkowania.

Uważam, że część teoretyczna rozprawy została opracowana przez doktoranta bardzo dobrze. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, mgr inż. Piotr Andrzej Ryś jest w tematyce elektrochemicznych źródeł prądu, a szczególnie akumulatorów ołowiowo-kwasowych, mocno zaangażowany. Na uwagę zasługuje szeroki zakres cytowanej przez autora literatury z uwzględnieniem najnowszych pozycji.

Podsumowując tą część rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowi integralną część rozprawy.

Zakres problemów poruszanych w rozprawie doktorskiej wraz z uzasadnieniem został przedstawiony w **Rozdziale V**. W rozdziale tym Autor określił, że opisane badania przedstawione w rozprawie mają na celu opracowanie metod diagnostycznych, które można będzie później wykorzystać w zastosowaniach terenowych lub przemysłowych. Biorąc pod uwagę złożoną naturę akumulatorów kwasowo-ołowiowych, niektóre z zaobserwowanych zjawisk będą musiały zostać poddane dalszym badaniom, najprawdopodobniej przy użyciu specjalnie zbudowanych akumulatorów i/lub specjalnie kontrolowanych warunków.

Opis eksperymentów wraz z parametrami i warunkami ich przeprowadzania został zamieszczony w następnym **Rozdziale VI**. W tej części zostały także opisane stosowane nowoczesne metody, do których należały wieloelementowe schematy pomiarowe skonstruowane przez doktoranta z dostępnych bloków pomiarowych takich jak m.in. GCPL – Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, GEIS – Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy, OCV – Open Circuit Voltage measurement, PEIS – Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy. Ponadto Doktorant opisał procedury eksperymentów, w których wybrane typy akumulatorów były poddawane różnego rodzaju procesom starzenia.

Autor deklaruje, że przed przystąpieniem do zasadniczych eksperymentów przeprowadził wiele wstępnych badań, z których opisanie w rozprawie zrezygnował, aby uniknąć powiększenia już obszernej pracy.

Rezultaty uzyskane w czasie realizacji pracy doktorskiej stały się zawartością następnego bardzo obszernego **Rozdziału VII** składającego się z czterech podrozdziałów. Podrozdziałom tym zostały podporządkowane badania odpowiadające głównym specyficznym zjawiskom występującymi podczas procesów ładowania-rozładowania akumulatora ołowiowo-kwasowego. Zjawiska te dotyczą:

1. rezystancji polaryzacyjnej,
2. efektu „*coup de fouet*”,
3. impedancji
4. reakcjom zasiarczania i odsiarczania elektrod.

Po wstępnych spostrzeżeniach i też dotyczących zaobserwowanych zjawisk, Doktorant określił wstępne zarysy modeli i tezy zaobserwowanych zjawisk i ich zależności od uzyskiwanych sygnałów diagnostycznych w ramach eksperymentów.

Ad.1. Po wstępnych eksperymentach Doktorant określił m.in. ustalił związek pomiędzy pojemnością a oporem polaryzacyjnym podczas procesów ładowania – rozładowywania, ustalił zależności pomiędzy stosowanymi współczynnikami a liczbą cykli wraz z ich dopasowaniem. Dokonał porównania metody „graficznej” i „numerycznej” i udowodnił, że metoda numeryczna jest dokładniejsza, łatwiejsza do zastosowania przy dużej liczbie danych. W związku z tym w dalszych częściach rozprawy uzyskane dane były przetwarzane numerycznie. Doktorant w tej części rozprawy opracował metodę szacowania punktu gazowania. Eksperymenty były przeprowadzone na różnych typach akumulatorów - zalanych, bezobsługowych i VRLA. Porównał wartości współczynników α i γ

wyznaczonych dla trzech typów akumulatorów w zależności od całkowitej pojemności i liczby cykli. Doktorant porównał uzyskane rezultaty dla różnych konstrukcji akumulatorów w zakresie temperatur od 0°C do 45°C podkreślając, że dla wyższych zakresów temperatur (40°C -45°C) zmiany współczynników przebiegają szybciej.

Ad.2. W tym podrozdziale Autor zastosował dane pochodzące z eksperymentów opisanych w Appendix. Autor wybrał grupę estymatorów do pomiaru efektu „*coup de fouet*” i sprawdzenia czy można je powiązać z procesem starzenia się akumulatorów. Estymatory były zależne od jednej, dwóch i trzech zmiennych. Doktorant ocenił efekt „*coup de fouet*” w czasie wzbudzenia prądem zamiast napięciem.

Ad.3. W czasie analizy danych dotyczących impedancji Doktorant napotkał kilka przeszkód. Występujące w literaturze równoważne obwody są ze sobą niezgodne. Autor stwierdził, że nawet po ich poprawieniu mogą one być niewystarczające dla zakresów częstotliwości stosowanych w eksperymentach. Podjął więc decyzję o zanalizowaniu uzyskanych w trakcie swoich badań widm EIS i opracowaniu na ich podstawie nowego równoważnego obwodu. Bardzo interesującym jest wprowadzenie do obwodu zastępczego akumulatora elementu Gerischera, który opisuje układ z ograniczoną dyfuzją. Interesującymi było zbadanie zależności pomiędzy starzeniem się elektrod akumulatora a „punktem zerowym”.

Ad.4. Ta część rozdziału została poświęcona analizie danych z eksperymentów odsiarczania akumulatorów.

W **Rozdziale VIII** znajduje się obszerna dyskusja wyników i spostrzeżeń z przebiegu eksperymentów i uzyskanych danych przedstawionych w poprzednim rozdziale.

Pierwsza część podzielona jest na cztery części, w których każdy zajmował się specyficznym zjawiskiem opisanym w odpowiedniej części poprzedniego rozdziału. Doktorant podjął próbę opracowania złożonych modeli wykorzystując do tego zinterpretowane dane w powiązaniu ich ze „stanem zdrowia baterii”. Ponadto w podrozdziale zajmującym się impedancją Autor przedyskutował wprowadzenie w układach zastępczych opisujących baterię LAB dyfuzyjnego elementu Gerischera. W ostatniej części rozdziału Autor w sposób krótki opisał i porównał stosowane metody.

W **Rozdziale IX** Doktorant podsumował wnioski z poprzedniego rozdziału. Można stwierdzić, że w każdym z realizowanych zagadnień przedstawionych w Rozdziale V Autor dokonał znaczących odkryć. Uzyskał informacje mające wpływ na lepsze zrozumienie zależności pomiędzy właściwościami wewnętrznymi akumulatora, a postępowaniem procesów jego starzenia. Wiedza ta jest szczególnie użyteczna przy stosowaniu nowych technologii związanych z diagnostyką akumulatorów. Doktorant podjął także próbę powiązania tych zjawisk ze sobą.

– Badania rezystancji polaryzacyjnej doprowadziły do stworzenia kompletnego, w miarę uniwersalnego modelu, wiążącego szybkość niszczenia elementów akumulatora podczas ładowania akumulatora ze zmianami rezystancji polaryzacyjnej. Metoda ta jest ściśle powiązana z nieodłącznymi właściwościami akumulatorów, w tym procesami

starzenia, które mogą zachodzić w trakcie ich użytkowania. Stwierdzono również, że na estymację SoH w oparciu o rezystancję polaryzacyjną temperatura w zakresie od 15oC do 45oC nie ma wpływu pod warunkiem braku utraty wody.

- Doktorant stwierdził, że zastosowanie metod opartych na „*coup de fouet*” w sposób bezpośredni i niezależny może być trudne, ponieważ musi upłynąć określony czas pomiędzy wyładowaniami, a więc zjawisko to nie może zachodzić w dowolnej chwili. Autor podjął kilka prób znalezienia estymatorów S_{oH} wyprowadzonych z parametrów zjawiska „*coup de fouet*”. Za najbardziej wiarygodne uznano $U_{plateau}$ i $\Delta t_{plateau}$.

- Autor dokonał przeglądu znanych obwodów zastępczych dla akumulatorów kwasowo-ołowiowych i stwierdził, że w większości z nich błędnie zastosowano powszechnie stosowany element dyfuzyjny Warburga. Doktorant zaproponował nowy model impedancji, który zamiast zawierałby element Gerischera. Nowo zastosowany element dyfuzyjny nie tylko zapewniał lepszą dokładność dopasowania, ale był także lepiej powiązany z właściwościami akumulatora kwasowo-ołowiowego. Na potrzeby estymacji SoH Autor zaproponował nową metodę opartą na impedancji, opartą na dwóch estymatorach – rezystancji „punktu zerowego” i dopasowania „punktu zerowego”.

- Doktorant przeprowadził analizę ukierunkowanej metody odsiarczania. Stwierdził, że metoda ta ma zastosowanie nie we wszystkich przypadkach i należy tutaj brać pod uwagę m.in. skład matryc elektrod.

Po zapoznaniu się z rozprawą mogę stwierdzić, że nie mam zastrzeżeń do rozprawy pod względem merytorycznym. Nie mam także uwag co układu pracy i sposobu przedstawienia problemów i dyskusji nad uzyskanymi danymi. Drobne uwagi dotyczące pracy i szczegółów technicznych przekazałem osobiście Panu mgr inż. Piotrowi Rysiowi i niektóre z nich przedyskutowaliśmy. Uwagi te nie mają żadnego wpływu na moja pozytywną ocenę pracy. Poniżej zamieszczam zapytania do Doktoranta, które mają bardziej ogólny charakter i dotyczą uniwersalności pracy w aspekcie jej rozszerzenia na inne elektrochemiczne źródła prądu.

1. Czy zaproponowaną metodę wyznaczenia rezystancji polaryzacyjnej można wykorzystać do szacowania SoH innego typu ogniów galwanicznych. Jeśli tak to jakiego typu ogniów i jakich potencjalnych zmian wymagałby zaproponowany algorytm postępowania?
2. Czy skład matryc elektrodowych, którymi są stopy ołowiu powinien mieć wpływ na proponowane modele?
3. Jakich problemów można się spodziewać przy przenoszeniu zaproponowanych metod estymacji z warunków laboratoryjnych do przemysłowych/polowych?
4. Uzasadnić na przykładzie rzeczywistych zjawisk fizykochemicznych słuszność zaproponowanego elementu dyfuzyjnego (Gerischera) w obwodzie zastępczym LAB.

Reasumując:

Mgr inż. Piotr Andrzej Ryś przedstawił bardzo wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i eksperyment wynikające z badań podstawowych zostały zrealizowane w praktyce, z bezpośrednim wykorzystaniem opracowanej metody w przemyśle. Ponadto dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie wielu

uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w 2 dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym i 2 wnioskach patentowych oraz ich przedstawienia na 7 krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Ponad to mgr inż. Piotr Ryś jest współautorem jeszcze jednej publikacji oraz brał udział jako wykonawca w wielu ekspertyzach. Daje to świadectwo o dużym zaangażowaniu doktoranta w badanej tematyce i gruntownych podstawach wiedzy w tematyce badań..

Mgr inż. Piotr Andrzej Ryś przedstawił się jako doświadczony eksperymentator, umiejący wybrać odpowiednią metodę badawczą oraz ją zmodyfikować, zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Należy także podkreślić dobrą znajomość i umiejętność stosowania w badaniach nowoczesnych technik fizykochemicznych Szerokie spektrum zastosowanych w badaniach metod pomiarowych świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu doktoranta do postawionego problemu badawczego.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska magistra inż. Piotra Andrzeja Rysia w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych (art.13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku. Przepisy wprowadzające ustawę „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz.U.2018 poz.1669 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie magistra inż. Piotra Andrzeja Rysia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.