

Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Katarzyny Beaty Węgrzyn zatytułowanej
„Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna kondensatorów elektrochemicznych
o określonej funkcjonalności”

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Węgrzyn dotyczy przygotowania i badania właściwości fizykochemicznych różnorodnych przykładów kondensatorów elektrochemicznych. Praca ta zdaniem recenzenta doskonale wpisuje się w „modny” i zarazem bardzo obecnie aktualny nurt badań nad elektrochemicznymi urządzeniami do konwersji i akumulacji energii. Wzrost zapotrzebowania na tego typu urządzenia wiąże się z dynamicznym rozwojem rynku samochodów elektrycznych i hybrydowych jak również ze zwiększonym udziałem energetyki odnawialnej w całkowitym bilansie energetycznym krajów o wysokim i średnim poziomie rozwoju. Do najszerzej badanych elektrochemicznych źródeł prądu należą ogniwa paliwowe, baterie i superkondensatory. Są to układy różnej charakterystyce gęstości uzyskiwanej mocy i energii, które w szeregu zastosowaniach znakomicie się uzupełniają. Praca doktorska Pani Katarzyny Węgrzyn została wykonana w zespole Pana Profesora Pawła Kuleszy znakomitości w skali światowej w dziedzinie

elektrokatalizy i chemicznych źródeł prądu. Mając możliwość pracy w tak dobrym zespole naukowym i pod tak znakomitym kierownictwem doktoranta w pełni to wykorzystała. Co więcej w ostatniej części poświęconej hybrydowym układom słonecznego ogniwa barwnikowego z superkondensatorem łączy elementy bezpośredniej konwersji energii ze źródeł odnawialnych z jej magazynowaniem co recenzent uważa za najbardziej nowatorski element przedstawionej mu do recenzji rozprawy.

Oceniana praca ma klasyczny układ zawierający część literaturową, opis stosowanych procedur i metodyk doświadczalnych i prezentacje wyników prac własnych połączonych z dyskusją.

W części literaturowej doktorantka omawia najpierw systemy magazynowania energii ze szczególnym uwzględnieniem superkondensatorów. Dokładnie omówione są zagadnienia związane z doбором materiałów elektrod w tym także dla kondensatorów z efektami pseudopojemnościowymi. Osobny rozdział poświęcony jest omówieniu zasad doboru elektrolitu w tym układów z aktywnym elektrochemicznie elektrolitem zawierającym układy red-ox. W kolejnym rozdziale omówiono zagadnienia związane z konwersją energii słonecznej w tym w barwnikowych ogniwach słonecznych. Osobny rozdział poświęcony jest analizie zagadnień związanych z konstrukcją i charakterystyką pracy fotokondensatorów. Część literaturowa, podobnie jak cała praca napisana jest w sposób przejrzysty znacznie ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku myśli autora. Wnioski wynikające z przeglądu literatury uzasadniające przyjęty przez doktorantkę zakres i sposób wykonania prac własnych są dobrze udokumentowane.

Charakteryzacja zarówno komponentów stosowanych w kondensatorach elektrochemicznych jak i też pracy tych urządzeń wymaga stosowania szeregu technik elektrochemicznych, takich jak: woltamperometria cykliczna, chronoamperometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w połączeniu z technikami mikroskopowymi

(TEM, SEM), dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana, analizy termogravimetrycznej. Pani mgr Katarzyna Węgrzyn umiejętnie łączy te komplementarne techniki badawcze, co pozwala na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków.

Zdaniem recenzenta na szczególną pochwałę zasługuje bardzo metodyczny sposób realizacji pracy doświadczalnej, której każda kolejna część wynika z rezultatów opisanych w częściach poprzedzających. Omawianie wyników prac własnych rozpoczyna charakterystyka nowej generacji węglowych materiałów elektrodowych o dużej powierzchni właściwej otrzymanych w pracowni dr Sławomira Dyjaka. Materiały wyjściowe poddawane są wysokotemperaturowej aktywacji chemicznej z zastosowaniem wodorotlenku potasu. Aktywacja ta prowadzi do wzrostu powierzchni właściwej materiału elektrod. Następnie obie generacje materiałów elektrodowych testowane są w kondensatorach elektrochemicznych z użyciem wodnych elektrolitów zawierających H_2SO_4 , KOH lub Li_2SO_4 . Kondensatory, w których jako elektrody zastosowano węgle aktywowane termicznie charakteryzują się dwukrotnie wyższymi wartościami pojemności w porównaniu do układów z elektrodami z materiałów przed aktywacją.

W kolejnym etapie pracy doktorantka bada kondensatory hybrydowe zawierające mieszany układ elektrolitów HBr i heteropolikwas ($H_3PW_{12}O_{40}$) rozdzielony membranami wykonanymi bądź to z inertnej, handlowo dostępnej włókniny, bądź też z membraną protonowo przewodzącą (Nafion). Zastosowanie tego typu układów pozwala na zwiększenie gęstości energii kondensatora elektrochemicznego w porównaniu do stosunkowo niskich wartości uzyskiwanych dla klasycznych superkondensatorów.

Ostatni etap prac to badania, w których doktorantka tworzy układ fotokondensatora stanowiący połączenie źródła energii w postaci słonecznego ogniwa barwnikowego z jej magazynem w postaci kondensatora elektrochemicznego. Na podkreślenie zasługuje fakt, że

badania prowadzone są w układzie stałym, a uzyskiwane wartości pojemności i gęstości energii oraz mocy stanowią zachętę do dalszego kontynuowanie badań.

Jak już kilkakrotnie wspomniałem całą pracę i sposób jej realizacji oceniam bardzo pozytywnie. Z recenzenckiego obowiązku wspomnę o nielicznych błędach edycyjnych zauważonych przeze mnie w trakcie czytania pracy, które w najmniejszym stopniu nie wpływają na moją wysoką jej ocenę. Wymienię tu tylko błędną numerację rysunków na stronach 178 i 179 pracy. Chciałbym natomiast poruszyć dwa zagadnienia o przedyskutowanie, których prosiłbym doktorantkę w czasie publicznej obrony.

W kondensatorach hybrydowych doktorantka zwraca uwagę na efekt samorozładowania kondensatora wynikający z dyfuzji jonów przez porowatą włókninę tzw. „redox – shuttling”. Stosując, jako separator membranę wykonaną z Nafion-u autorka znacznie ogranicza efekt samorozładowania. Przyczyna tego jest fakt, iż membran Nafionowa jest przepuszczalna jedynie dla solwatowanych protonów. Tym niemniej, również ze względu na różnice stężeń protonów w obu częściach kondensatora powinniśmy obserwować zmiany stężenia tych jonów w trakcie pracy układu. Czy prowadzone były badania pokazujące jak parametry kondensatora zmieniają się w czasie jego długotrwałej pracy? Jeśli tak, to prosiłbym o przedstawienie wyników tych prac. Jeśli nie to proszę o komentarz doktorantki odnoszący się do poruszonego przez mnie zagadnienia.

Czas ładowania fotokondensatora, nawet przy maksymalnej stosowanej intensywności oświetlenia wynosi 800 sekund. Koresponduje to z szybkością ładowania baterii równa 5C. Jedną z zalet kondensatora jest duża szybkość ładowania rzędu milisekund. Z kolei baterie gromadzą dużo większe od kondensatorów gęstości energii. Skoro szybkości ładowania są porównywalne do stosowanych w bateriach, to jaka jest zaleta stosowania fotokondensatora a nie fotobaterii?

Obie powyższe uwagi traktuje, jako przyczynek do dyskusji podczas obrony a nie, jako element umniejszający, jakość recenzowanej pracy.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Katarzyny Węgrzyn spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego

Włwł