



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Więckowskiego
pt: „**Specjalistyczne materiały zmiennofazowe – badania podstawowe
i perspektywy zastosowań**”
napisanej pod opieką dra hab. Marka Królikowskiego prof. ucz..

Przedłożona praca jest recenzowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej podjętej dnia 19 marca 2024.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Więckowskiego dotyczy bardzo aktualnej tematyki w obszarze syntezy i charakterystyki materiałów przydatnych jako układy do magazynowania energii. Tematyka ta bardzo dobrze wpisuje się we współczesne trendy rozwoju badań w obszarze chemii fizycznej. Mając na uwadze zwiększające się zapotrzebowanie na proste, niezawodne i bezpieczne materiały, których właściwości umożliwiają długotrwałe magazynowanie energii cieplnej, wyniki opisane w pracy są istotne, zawierają elementy naukowości naukowej.

Obszary chemii, które są związane z magazynowaniem energii rozwijają się bardzo dynamicznie, przy czym dużym wyzwaniem jest zaprojektowanie takich materiałów, które będą bezpieczne, relatywnie mało reaktywne oraz będą charakteryzowały się atrakcyjnymi parametrami fizykochemicznymi, w tym np. pożądanymi temperaturami przemian fazowych. Układy takie mają być odporne na wiele cykli „ładowania i rozładowywanie” bez ich degradacji.

Ocena formalna pracy.

Na rozprawę doktorską składa się cykl 5 artykułów naukowych opublikowanych w znaczących i rozpoznawalnych czasopismach z listy filadelfijskiej, w których publikowane są artykuły z zakresu chemii fizycznej – 2 w Journal of Molecular Liquids (Elsevier), 2 w Journal of Chemical&Engineering Data (ACS) oraz jeden w Physical Chemistry Chemical Physics (RSC). Artykuły zostały napisane w języku angielskim w sposób jasny i czytelny. We wszystkich nich Pan mgr inż. Więckowski jest pierwszym autorem, w czterech także autorem korespondencyjnym. W recenzowanej pracy cykl artykułów został opatrzony streszczeniami napisanymi w języku polskim oraz angielskim, oraz wprowadzeniem nazwanym przewodnikiem po serii artykułów



naukowych. Ta część pracy (streszczenie, przewodnik wraz z wykazem literatury) zawarta jest na 48 stronach. Cała praca o objętości 158 stron zawiera także spis rysunków i tabel, bibliografię, opis pozostałej aktywności naukowej Doktoranta oraz oświadczenia współautorów artykułów z których jasno wynika, że wkład Pana mgr inż. Mikołaja Więckowskiego w ich powstanie jest znaczący. 2 prace powstały we współpracy z naukowcami z zewnętrznego ośrodka naukowego.

Ocena merytoryczna pracy

Część wprowadzająca w zagadnienia przedstawione w cyklu prac jest przygotowana niezwykle staranna i czyta się ją z przyjemnością. Stanowi ona bardzo dobrze przemyślany mini wykład dotyczący sposobów magazynowania ciepła, ze szczególnym uwzględnieniem magazynowania ciepła w postaci utajonej (LHS). Podział materiałów rozważanych w roli PCM na układy organiczne, nieorganiczne oraz wydzielenie klasy eutektycznych PCM porządkuje część wprowadzającą rozprawy a podrozdział 2.3 dotyczący aktualnych kierunków badań jasno wskazuje na świetne rozeznanie Doktoranta w omawianej tematyce. Warto tutaj nadmienić, że spis referencji zarówno w tej części jak i w artykułach jest odpowiednio dobrany. Spośród 140 poprawnie dobranych odnośników literaturowych praktycznie wszystkie (nie licząc 2) dotyczą artykułów opublikowanych po 2008 roku. Świadczy to o tym, że podjęta przez Pana Więckowskiego tematyka badawcza jest nowatorska i jak najbardziej aktualna.

Cele pracy oraz hipotezy badawcze są przekonujące i jasno sformułowane. Na podstawie analizy publikacji stanowiących cykl będący podstawą rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że zostały one pozytywnie zweryfikowane.

Pierwsze dwie publikacje dotyczą poszukiwania takich układów ePCM o wysokim cieple utajonym dla których temperatura przemiany fazowej będzie w okolicy 4 °C. Jest to ważne z punktu widzenia przechowywania i transportu materiałów biologicznych a same układy mogłyby znaleźć zastosowanie jako pasywne stabilizatory temperatury lub magazyny chłodu.

Trzy kolejne prace (P3-P5) skupiają się na opisie właściwości układów zawierających ciecze jonowe oraz diole. W przypadku tych mieszanin zakres temperatur przemian fazowych jest szerszy. Warto tutaj podkreślić jest praktyczne podejście Doktoranta do potencjalnego szerszego zastosowania zsyntezowanych układów. Z punktu widzenia ekonomiki procesu wdrożenia powyższych rozwiązań ważne jest, aby tworzone mieszaniny były niedrogie. W tym kontekście zastosowanie cieczy chlorkowych i bromkowych jest uzasadnionym posunięciem. Pojawiają się oczywiście problemy innej natury, np. zwiększona korozyjność



elementów będących w kontakcie z mieszaniną i lepkość samego układu. Jednak z drugiej strony zwiększona lepkość może warunkować utrudniony wypływ PCM ze zbiornika w przypadku jego rozszczelnienia.

Publikacja P1 dotyczy syntezy i analizy właściwości fizykochemicznych układów zawierających mieszaniny alkanów zawierających odpowiednio 14, 17, 19 i 21 atomów węgla. Doktorantowi udało się stworzyć takie układy dla których wartości temperatury przemiany fazowej były w zakresie 3-5 °C. Mimo prostoty zaproponowanych mieszanin dwuskładnikowych, nie były dostępne w literaturze dla nich diagramy fazowe i omawiana praca w tym kontekście stanowi nowość naukową. Jest ona uzupełniona wynikami modelowania ww. układów z zastosowaniem modeli UNIFAC, PC-SAFT, COSMO-RS. Wyniki te mogą być wykorzystane do rozwijania metod modelowania umożliwiających opis wybranych układów dwuskładnikowych. Dodatkowo niewielki dodatek materiałów węglowych do mieszanin wydatnie zwiększa ich przewodnictwo cieplne. Stabilność ww. układów sprawdzono przeprowadzając aż 1000 cykli topienia i krystalizacji.

W publikacji P2 Doktorant opisał właściwości fizykochemiczne układów dwuskładnikowych zawierających alkany (C_nH_{2n+2} : n od 14 do 17) i dekan-1-ol oraz kwas dekanowy. W przypadku tej pracy były one enkapsulowane w polimerowej otoczce. Na godne odnotowania jest weryfikowanie możliwości zastosowania takiego rozwiązania. Wyniki badań wskazały, że takie podejście skutkuje znaczącym spadkiem gęstości zmagazynowanej energii w porównaniu do czystych układów dwuskładnikowych.

W kolejnych trzech publikacjach (P3-P5) Pan mgr inż. Więckowski skupił się na analizie właściwości układów zawierających wybrane ciecze jonowe i diole. Na podkreślenie zasługuje fakt, że układów tych było kilkadziesiąt. Układy te charakteryzowały się temperaturami przemian fazowych ($T_{eut.}$) w zakresie temperatur od ok. -8°C dla $[PyC_{12}][Cl]$: heksano-1,2-diolu do powyżej 70 °C, np.: dla $[i-QuinC_{16}][Br]$:dodekano-1,2-diolu co jest atrakcyjne z punktu widzenia ich zastosowania.

W pracy P3 analizie poddano nowe układy zawierające chlorki pirydyniowe z długimi łańcuchami alifatycznymi ($[PyC_{12}][Cl]$ oraz $[PyC_{16}][Cl]$) z wybranymi diolami. Interesujące wyniki otrzymano porównując wpływ miejsca podstawienia grup hydroksylowych w łańcuchu węglowym (1,2-diol vs. 1,6-diol) dla wybranych heksanodioli na wartości temperatury topnienia przy nieznacznych zmianach wartości entalpii topnienia dla obydwu analizowanych układów.



Analiza strukturalna układów na bazie bromków zawierających duże kationy izochinolinowe została opisana w P4. Pan mgr inż. Więckowski wykazał, że układy te organizują się tworząc związki międzycząsteczkowe oraz, że charakteryzowane są mniejszą wartością entalpii topnienia niż ich chlorkowe odpowiedniki. Co warto odnotowania, struktury tego typu nie są proste w opisie. Wykazano, że kryształy $[i\text{-QuinC}_x][\text{Br}]$ są niestechiometrycznymi hydratami. Dla $x = 8$ otrzymano $[i\text{-QuinC}_8][\text{Br}] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$, podczas gdy dla $x = 16$ otrzymano mieszaninę kryształów $[i\text{-QuinC}_{16}][\text{Br}] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ oraz bezwodnych $[i\text{-QuinC}_{16}][\text{Br}]$. Analiza tego typu układów jest utrudniona ze względu na ich higroskopijność. Przekonująca jest argumentacja dotycząca sposobów oddziaływania cząsteczek IL pomiędzy sobą oraz wybranymi diolami.

Ostatnia z prac (P5) składających się na cykl ujęty w rozprawie doktorskiej dotyczy cieczy jonowych zawierających dwudodatnie kationy, w których ładunki są rozmieszczone symetrycznie na rdzeniach izochinolinowych połączonych łącznikiem alifatycznym. Opisano w niej w sposób bardzo wyczerpujący właściwości badanych układów z których najbardziej obiecujące pod kątem wykorzystania jako PCM okazały się te, w których łączniki węglowe w kationach zawierały 6 lub 10 atomów węgla. Tak jak i w przypadku materiałów opisanych w publikacji P1, dodatek materiału węglowego zwiększył przewodnictwo cieplne badanych układów.

Analizując artykuły naukowe nasuwa się kilka pytań, które wszakże nie mają charakteru zarzutów:

We wszystkich pracach podawane są wartości lepkości dynamicznej badanych układów. Wielkość ta silnie zależy od zawartości wody w badanych mieszaninach. Jaka była jej zawartość w układach opisywanych w P2 oraz P4?

Jak dodatek materiału węglowego wpływał na zawartość wody w badanych materiałach i ich właściwości reologiczne?

Jaka była trwałość otoczek polimerowych w których enkapsulowano badane mieszaniny?

Cześć z badanych mieszanin charakteryzuje się relatywnie niskimi wartościami lepkości dynamicznej (na poziomie kilku mPa·s) już przy nieznacznym ich ogrzaniu. Czy możliwe jest ich zastosowanie jako układów przydatnych do innych celów, np. pomiarów elektrochemicznych?

Wszystkie z omawianych prac zawierają szereg bardzo dobrze opisanych wyników żmudnych eksperymentów. Stanowią one bardzo bogate źródło wiedzy o właściwościach fizykochemicznych zsyntezowanych PCM. Szereg danych zaprezentowanych w formie tabelaryzowanej dotyczących np. gęstości, lepkości dynamicznej, entalpii topnienia czy współczynników aktywności jest przedstawiony w sposób jasny i syntetyczny a dyskusja wyników



nim towarzysząca przekonująca. Cały cykl pięciu prac składających się na recenzowane osiągnięcie naukowe stanowi logiczną całość. Za najważniejsze osiągnięcia recenzowanej pracy uważam:

- ✓ Syntezę i wnikliwy opis właściwości fizykochemicznych (w tym diagramy fazowe) nowych układów zawierających mieszaniny alkanów oraz mieszaniny wybranych cieczy jonowych z diolami
- ✓ Opis strukturalny układów zawierających bromki N-alkilochinolinowe oraz wybrane diole
- ✓ Poprawienie przewodnictwa cieplnego do badanych materiałów poprzez dodatek materiałów węglowych

Przygotowując rozprawę doktorską nie sposób uniknąć drobnych nieścisłości. Nie umniejszają one jednak mojej bardzo wysokiej oceny pracy. Dla porządku podaję je:

W części polskojęzycznej pracy na stronach 20 i 21 rysunki zawierają kolorowe oznaczenia punktów pomiarowych, podczas gdy w legendzie są oznaczone one kolorem czarny.

W literaturze polskojęzycznej systematycznego nazewnictwa chemicznego (tłumaczenie KTCh PTChem Blue Book IUPAC, np. por. rozdziały P-14.3.2; P-44.4.1.8) lokanty umieszcza się bezpośrednio przed częścią nazwy, której dotyczą. Preferowanymi nazwami są zatem dekan-1-ol a nie 1-dekanol (Rys. 11 na stronie 37, Tabela 2 na str. 38, Rys. 13 na stronie 39), dla dioli: heksano-1,2-diol oraz dekano-1,2-diol (str. 41).

W publikacji P2 w Fig. 5 brakuje podpisu osi rzędnych.

Ocena pozostałych osiągnięć

Praca zawiera wykaz pozostałych publikacji naukowych, których jest 17 co jest wynikiem znacząco ponadprzeciętnym. Wskazanych wystąpień na konferencjach jest 11. Doktorant uczestniczył w 4 projektach naukowych, w tym, w jednym, w charakterze kierownika. Dodatkowo odbył on zagraniczny staż naukowy w Uniwersytecie KwaZulu Natal w Durbanie w RPA. Był on także opiekunem 4 prac dyplomowych. Wysoka aktywność naukowa znalazła odzwierciedlenie w przyznanych nagrodach: 2 stypendiach MNiSW, 2 nagrodach Rektora PW i wyróżnieniem podczas konferencji Falling Walls Lab. Doktorant pełnił też funkcję Przewodniczącego Rady Doktorantów Szkoły Doktorskiej.

Mając na uwadze ponadprzeciętną aktywność naukową Pana mgr inż. Więckowskiego należy stwierdzić, że jest on bardzo dobrze rokującym młodym naukowcem.



Podsumowanie i Wnioski

Po zapoznaniu się z przedłożoną do recenzji pracą doktorską Pana mgra inż. Mikołaja Więckowskiego stwierdzam, że zawiera ona istotne elementy nowości naukowej, w tym na szczególną uwagę zasługuje synteza i charakterystyka nowych materiałów służących jako rezerwuary energii cieplnej wykorzystujące procesy fizyczne topnienia i krystalizacji. Opisane w rozprawie wyniki badań wskazują, że Pan mgr inż. Mikołaj Więckowski posiada bogate doświadczenie w pracy z cieczami jonowymi. Zaprezentowana w rozprawie dyskusja wyników oraz ponadprzeciętna aktywność naukowa, uczestnictwo w projektach naukowych w charakterze wykonawcy i kierownika świadczą o bardzo dobrym przygotowaniu do prowadzenia dalszych badań naukowych.

Powyższe osiągnięcie naukowe spełnia wymagania określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wpisuje się ono w obszar dyscypliny naukowej – nauki chemiczne.

Mając na uwadze powyższe przedkładam Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej w Warszawie wniosek o dopuszczenie mgra inż. Mikołaja Więckowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie mając na względzie bardzo wysoki poziom naukowy recenzowanej pracy na którą składa się cykl 5 oryginalnych prac wraz z wprowadzeniem, przedkładam także wniosek o jej wyróżnienie.

Marek Chotkowski



dr hab. Maciej Chotkowski

Warszawa, 17.05.2024

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Mikołaja Więckowskiego
pt: „**Specjalistyczne materiały zmiennofazowe – badania podstawowe
i perspektywy zastosowań**”
napisanej pod opieką dra hab. Marka Królikowskiego prof. ucz..

Mając na względzie bardzo wysoką wartość naukową przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej, składam wniosek o jej wyróżnienie.

Oceniany cykl 5 oryginalnych prac wraz ze wprowadzeniem napisanym w języku polskim stanowi bardzo przemyślaną i spójną całość. Uzyskane wyniki są bardzo rzetelnie przedstawione a ich dyskusja jest wyczerpująca. Zostały one opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych z zakresu chemii fizycznej.

Uzyskane wyniki skupiają się na syntezie i charakterystyce nowych dwuskładnikowych układów służących do magazynowania energii. W tym kontekście nowe układy zawierające mieszaniny alkanów zostały szczegółowo opisane a ich diagramy fazowe zostały skonstruowane właśnie na podstawie wielu precyzyjnych eksperymentów przeprowadzonych przez Pana mgra inż. Więckowskiego. Otrzymane wartości temperatur przemian fazowych są w takim zakresie temperatur, że mieszaniny te mogą znaleźć zastosowanie podczas transportu i zabezpieczania materiałów biologicznych. Dodatek materiałów węglowych znacząco zwiększył ich przewodnictwo cieplne.

Kolejnym osiągnięciem naukowym przemawiającym za wyróżnieniem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest opis strukturalny trudnych interpretacyjnie mieszanin zawierających bromki N-alkilochinolinowe oraz wybrane diole.

Wszystkie z omawianych prac zawierają szereg bardzo dobrze opisanych wyników pomiarów, w tym np. gęstości, lepkości, entalpii topnienia czy obliczeń współczynników aktywności. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badanych mieszanin było kilkadziesiąt a ich szeroka charakterystyka stanowi znaczący wkład w zrozumienie procesów zachodzących w układach dwuskładnikowych zawierających alkany czy ciecze jonowe.

Maciej Chotkowski