



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Michała Skoniecznego
pt: „**Otrzymywanie i charakterystyka nowej generacji płynów roboczych w technologii
chłodnictwa absorpcyjnego**”
napisanej pod opieką dr hab. Marty Królikowskiej prof. ucz..

Przedłożona praca jest recenzowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej.

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Michała Skoniecznego dotyczy bardzo aktualnej tematyki w obszarze syntezy i charakterystyki płynów mogących potencjalnie znaleźć zastosowanie w układach chłodzących. Zagadnienie to bardzo dobrze wpisuje się we współczesne trendy rozwoju badań w obszarze chemii fizycznej - poszukiwania bezpiecznych alternatyw do powszechnie stosowanych układów roboczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Wyniki opisane w pracy są istotne, zawierają elementy nowości naukowej.

Wyzwaniem w obszarze technologii chłodnictwa absorpcyjnego jest poszukiwanie tanich, bezpiecznych, nisko reaktywnych oraz charakteryzujących się odpowiednimi parametrami takimi jak np. lepkość, pojemność cieplna, wybrane wielkości nadmiarowe czy pożądane temperatury przemian fazowych par roboczych. Układy takie mają być odporne na wiele cykli pracy bez ich degradacji, krystalizacji w układzie czy przyspieszania procesów korozyjnych elementów konstrukcyjnych układu chłodzącego.

Ocena formalna pracy.

Na rozprawę doktorską składa się cykl 7 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, w których publikowane są artykuły z zakresu chemii fizycznej – 3 w Journal of Chemical&Engineering Data (ACS), po jednej w The Journal of Chemical Thermodynamics, Fluid Phase Equilibria oraz Electrochimica Acta (Elsevier) oraz jednej w Molecules (MDPI). Artykuły zostały napisane w języku angielskim w sposób jasny i czytelny. W czterech z nich Pan mgr inż. Skonieczny jest pierwszym autorem a także autorem korespondencyjnym. Rozprawa rozpoczyna się streszczeniami napisanymi w języku polskim oraz



angielskim. Wprowadzenie, w którym znajduje się opis wraz z rysem historycznym stosowanych układów chłodzących a także rozważania dotyczące wydajności chłodniczej zawarte jest na 22 stronach. Kolejną część pracy stanowi opis sposobów stawiania oraz weryfikacji postawionych hipotez badawczych. Na dalszą część pracy składa się przewodnik po publikacjach o objętości 14 stron oraz publikacje, dorobek doktoranta, spis cytowanej literatury. Cała praca o objętości 236 stron zawiera także spis rysunków i tabel, bibliografię, opis pozostałej aktywności naukowej oraz dodatkowe wyniki pomiarów, które nie zostały opublikowane w czasopismach naukowych (materiały dodatkowe).

Część opisująca uzyskane wyniki została zaprezentowana przejrzysto. Praca została napisana starannie.

Ocena merytoryczna pracy

Część wprowadzająca w zagadnienia przedstawione w cyklu prac jest przygotowana starannie. Stanowi ona mini kompendium wiedzy na temat ewolucji stosowanych technologii, układów roboczych w chłodnictwie sprężarkowym i absorpcyjnym. Ich rozróżnienie i obszary w których znalazły zastosowanie wskazują na dobre rozeznanie Pana mgra inż. Skoniecznego w opisywanej tematyce. Spis referencji zarówno w tej części jak i w artykułach jest odpowiednio dobrany. Spośród 110 poprawnie dobranych odnośników literaturowych zdecydowana większość dotyczy artykułów opublikowanych po 2010 roku. Świadczy to o tym, że podjęta tematyka badawcza jest jak najbardziej aktualna. Część badanych cieczy jonowych została po raz pierwszy zsyntezowana i kompleksowo scharakteryzowana przez Pana mgra inż. Skoniecznego. Na uznanie zasługuje fakt, że każda z przedłożonych prac zawiera dużo wyników żmudnych pomiarów i stanowi cenne źródło informacji dla innych naukowców.

Cel pracy oraz hipotezy badawcze są przekonujące i jasno sformułowane. Hipoteza badawcza dotycząca tego, że para ciecz jonowa + etanol może stanowić alternatywę wobec układów konwencjonalnych została poddana weryfikacji. Otrzymane wyniki wskazują, że wybrane, badane układy mogą być rozważane jako mieszaniny robocze podczas pracy w niskich temperaturach.

W swoich poszukiwaniach Pan mgr inż. Skonieczny skupił się na charakterystyce fizykochemicznej mieszanin zawierających cieczy jonowe z anionami dimetylofosforanowymi, dietylofosforanowymi, tiocyjanianowymi i tricyjankometanowymi. Kationami, w zależności od badanego układu, były podstawione (główne metylowymi i etylowymi) łańcuchami alifatycznymi



kationy imidazoliowe, pyrrolidynowe, piperidynowe, amoniowe, imidazoliowe oraz morfolinowe. Część z cieczy została zsyntezowana w ramach recenzowanej pracy.

Tematem pierwszej pracy było określenie wpływu obecności grupy hydroksylowej podłączonej do kationu pyrrolidynowego na badane wielkości fizykochemiczne. Uzyskane wyniki wskazały, że obydwie badane ciecze $[C_1C_2Pyr][DMP]$ i $[C_1C_{2OH}Pyr][DMP]$ są trwałe w pożądanym zakresie temperatur a ich temperatury zeszklenia są niskie, około 190 K. Intersującym wynikiem był ten wskazujący na zwiększenie prężności par układu oraz m.in. wzrostem lepkości w obecności grupy hydroksylowej obecnej w kationie cieczy jonowej przypisując to silniejszym oddziaływaniom kation-anion a nie kation cieczy jonowej-cząsteczka etanolu. Prężności par dla tej samej temperatury dla obydwu badanych układów IL-etanol okazały się być wyższe niż dla układu $\{LiBr-H_2O\}$.

Druga praca skupiła się na opisie wpływu rodzaju kationu na omawiane wielkości fizykochemiczne: 4-etylo-4-metylomorfolinowy, 1-etylo-1-metylopiperidynowy oraz N,N,N-trietylo-N-metyloamoniowy. W przypadku tych cieczy ich temperatury topnienia okazały się być zdecydowanie wyższe (ok. 295 K) od tych opisanych w publikacji P1. W pracy tej prezentowane są wyniki np. gęstości w zakresie od 293,15 do 338,15 K i raczej w tym kontekście odczytuję opis na stronie 41 rozprawy, że „pomiar...przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur...”, ale nie od 328,15 do 348,15 K co 10 K, jak jest wskazane w tekście. Pan mgr inż. Skonieczny wykazał, że obecność tlenu w kationie cząsteczki cieczy jonowej wpływa na odchylenia badanych układów od doskonałości. Biorąc pod uwagę takie parametry jak np. lepkość czy relatywnie niską prężność par układu obiecującym układem do dalszych pomiarów okazał się być $[N_{1,2,2,2}][DMP]$.

Trzecia z prac skupia się na określeniu wpływu długości łańcucha alifatycznego podłączonego do jonu w cząsteczce cieczy jonowej ($[DEP]$). Analizy kalorymetryczne wykazały, że w badanych układach obserwowana była przemiana szklista w zakresie temperatur 196-223 K. W publikacji P3, w części eksperymentalnej, wnikliwej analizie poddane były mieszaniny zawierające ten sam anion i różne kationy: $[EMIM][DEP]$, $[EMMOR][DEP]$ oraz $[EMPYR][DEP]$. Odniesienia do budowy anionu znajdują się w części literaturowej.

Ciecze jonowe z anionem $[DMP]^-$ oraz ich mieszaniny z etanolem były przedmiotem publikacji P4. Także w tym przypadku badano wpływ długości łańcucha alifatycznego w kationie IL. Wykazano, że badane ciecze jonowe są stabilne w pożądanym zakresie temperatur a otrzymane wyniki są zbliżone do tych otrzymanych dla podobnych układów. Wskazano, że współczynniki



aktywności są najniższe dla cieczy zawierającej kationy amoniowe a najwyższe dla tej z kationami 1-hydroksy-1-metylopyrolidynowymi.

Wykonane dodatkowe pomiary ujęte w materiałach uzupełniających posłużyły do wytypowania kolejnego układu potencjalnie obiecującego o wysokiej wartości COP. W pracy P5 opisano właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych z anionem tricyjankometanowym, $[TCM]^-$ i ich mieszanin z etanolem. Także w tym przypadku porównano układy zawierające kationy $[C_1C_2IM]^+$, $[C_1C_2MOR]^+$ i $[C_1C_2PYR]^+$. Na podstawie pomiarów określono, że współczynniki aktywności etanolu są bliskie jedności. Wysokie współczynniki cyrkulacji np. dla układu zawierającego kation 4-etylo-4-metylomorfilinowy (26,6) oraz niskie wartości współczynnika wydajności chłodniczej (ok. 0,3) sprawiają, że badane układy nie są atrakcyjne w kontekście zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Przedostatnia praca z cyklu dotyczy oznaczenia wartości nadmiarowej entalpii mieszania dla wybranych siedmiu układów. Wszystkie układy wykazały ujemne wartości H^E , przy czym najbardziej ujemne wartości uzyskano dla cieczy jonowej zawierającej kation amoniowy. Wartość ta jest bardzo ważna, gdyż związana jest z efektywną absorpcją czynnika chłodniczego.

Ostatnia z prac dotyczy badania właściwości korozyjnych cieczy jonowych zawierających aniony dimetylo- lub dietylofosforanowe wobec miedzi i aluminium - materiałów, które są wykorzystywane jako elementy konstrukcyjne chłodziarek absorpcyjnych. Określono wartości potencjału korozji oraz prądu korozji dla badanych układów. Zbadano szybkość korozji aluminium i miedzi w kontakcie z cieczami jonowymi i stwierdzono, że są one niższe od tych rejestrowanych w 3%_{wag.} NaCl oraz $\{LiBr+H_2O\}$.

W materiałach uzupełniających znalazły się wyniki pomiarów nieujęte w publikacjach, wyniki NMR, metodyka syntezy wybranych cieczy jonowych, wyniki analiz termicznych oraz pomiarów korozji dla wybranych stali. Cieczą dla której zaobserwowano najmniejsze wartości I_{corr} dla wybranej stali okazała się ta zawierająca kation amoniowy, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$.

Analizując artykuły naukowe i przewodnik po publikacjach nasuwa się kilka pytań i uwag, które przedstawiam poniżej:

Bez wątpienia badane przez Pana mgr inż. Skoniecznego układy są trudne w opisie, w kontekście występujących w nich oddziaływań. Prosiłbym jednak o doprecyzowanie określenia „oddziaływanie ciecz jonowa-ciecz jonowa”, które to pojawia się w recenzowanej pracy (np. str. 41). Jakie mogą być „specyficzne oddziaływania” w badanych układach wskazane



np. w publikacji P2 (str. 94 rozprawy), a skutkujące odchyleniami wyników pomiarów od wartości obliczonych na podstawie zakładanych modeli?

W publikacji P7 jest wskazane, że przeprowadzono pomiary SEM w celu zbadania procesu korozji elektrod. Jak wyglądały powierzchnie elektrod „przed” i „po” pomiarach i jaka jest niepewność oznaczonych wartości szybkości korozji?

Pewien skrót myślowy pojawia się w zdaniu (str. 51): „... jedynie $[C_1C_1IM][DMP]$ wykazuje aktywne rozpuszczania glinu... po czym następuje pasywacja...”. Jeśli ww. ciecz „aktywnie” rozpuszcza aluminium to nie powinniśmy obserwować pasywacji. Proszę o doprecyzowanie stwierdzenia (również na tej samej stronie): „ $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ również nie wykazuje obszaru aktywnego rozpuszczania miedzi, ale utworzona warstwa pasywacyjna ulega transpasywacji.”.

W tabelach 5 i 6 (P7) wartości potencjałów korozji podane zostały w dokładności do 0,01 mV. Pomiary elektrochemiczne w układach niewodnych są trudne i obarczone relatywnie dużą niepewnością pomiarową. Z jeszcze większą dokładnością podano E_{corr} w materiałach uzupełniających - dlaczego z taką?

W kontekście uzyskanych wyników oraz ew. aspektów ekonomicznych i środowiskowych, jaka inna ciecz jonowa (obok $[N_{1,2,2,2}][DMP]$) mogłaby być zaproponowana jako składnik projektowanego płynu roboczego?

Dodatkowo, wskazuję na dostrzeżone drobne błędy edytorskie, które nie zmieniają mojej pozytywnej oceny rozprawy:

W publikacji P1 np. na rysunku 3 (str. 67 rozprawy) nie widzę opisu wszystkich punktów. W tej samej publikacji w równaniu 16 i opisie pod Tabelą 10 (str. 71, 72 rozprawy) brakuje wskazania wykładnika potęgi. Drobna literówka znajduje się na stronie 22, w trzecim akapicie: „...składające się wyłącznie jonów.”.

Wszystkie z omawianych prac zawierają szereg dobrze opisanych wyników żmudnych eksperymentów. Stanowią one bardzo bogate źródło wiedzy o właściwościach fizykochemicznych zsyntezowanych układów ILs, IL+etanol. Szereg danych zaprezentowanych w formie stabelaryzowanej, dotyczących np. gęstości, lepkości dynamicznej, współczynników aktywności, jest przedstawiony w sposób jasny i syntetyczny a dyskusja wyników nim towarzysząca odwołująca się do budowy zarówno kationów jak i anionów w cieczach jonowych



przekonująca. Cały cykl siedmiu prac składających się na recenzowane osiągnięcie naukowe stanowi logiczną całość.

Za najważniejsze osiągnięcia recenzowanej pracy uważam:

- ✓ Syntezę i wnikliwy opis właściwości fizykochemicznych nowych układów zawierających mieszaniny wybranych cieczy jonowych z etanolem
- ✓ Opis właściwości korozyjnych wybranych ILs wobec aluminium, miedzi i wybranych stali

Ocena pozostałych osiągnięć

Praca zawiera wykaz pozostałych publikacji naukowych, których łącznie z recenzowanym cyklem jest 13, co jest wynikiem bardzo dobrym. Wskazanych wystąpień na konferencjach jest 7. Doktorant uczestniczył w 2 projektach naukowych. Wskaźniki te są bardzo dobre jak na ten etap rozwoju kariery naukowej Pana mgr inż. Michała Skoniecznego.

Podsumowanie i Wnioski

Po zapoznaniu się z przedłożoną do recenzji pracą doktorską Pana magistra inżyniera Michała Skoniecznego stwierdzam, że zawiera ona istotne elementy nowości naukowej, w tym na szczególną uwagę zasługuje synteza i charakterystyka nowych układów cieczy jonowej - etanol mających potencjalne zastosowanie jako płyny w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Opisane w rozprawie wyniki badań wskazują, że Pan magister inżynier Michał Skonieczny posiada doświadczenie w pracy z cieczami jonowymi. Zaprezentowana w rozprawie dyskusja wyników oraz aktywność naukowa, uczestnictwo w projektach naukowych w charakterze wykonawcy świadczą o przygotowaniu do prowadzenia dalszych badań naukowych.

Powyższe osiągnięcie naukowe spełnia wymagania określone w art. 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 magistra inżyniera Michała Skoniecznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.