



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
WZCZYŃNA DOŚWIADZENIA



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



NanoCarbon Group

Gliwice, 30.04.2024 r.

**Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel**

Wicedyrektor Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej (CONE)

Lider *NanoCarbon Group*

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

Ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, tel.: +48 32 237 12 72

E-mail: [slawomir.boncel@polsl.pl](mailto:slawomir.boncel@polsl.pl)

[www.nano-c-group.org](http://www.nano-c-group.org)

## OCENA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mikołaja Więckowskiego pt.:**

*„Specjalistyczne materiały zmiennofazowe – badania podstawowe i perspektywy zastosowań”*

wykonanej pod kierunkiem dra hab. inż. Marka Królikowskiego, prof. PW

Globalna świadomość idei zrównoważonego rozwoju rośnie od końcowych lat ubiegłego wieku. Idea ta stała się *de facto* paradygmatem współczesnej nauki i technologii. Biorąc pod uwagę aktualny stan całego ekosystemu Ziemi, jest to właściwie „droga w jedną stronę”, ponieważ zapotrzebowanie energetyczne ludzkości, przede wszystkim w świetle malejących zasobów paliw kopalnych, musiało zostać przeorientowane ku odnawialnym źródłom energii (OZE). Niemniej jednak, efektywność OZE w dużym stopniu zależy od lokalnych warunków meteorologicznych, czyli ogólnie geolokalizacji. Stąd też magazynowanie energii cieplnej (ang. *thermal energy storage*, TES) odgrywa coraz większą rolę. Jednym z najbardziej efektywnych sposobów TES jest wykorzystanie materiałów zmiennofazowych (ang. *phase change materials*, PCM), które to – dzięki dużej zdolności pochłaniania i uwalniania ciepła utajonego – mogą magazynować znacznie więcej energii niż konwencjonalne systemy magazynowania oparte jedynie na cieple jawnym. Dodatkowo, PCM można zastosować w wielu różnych dziedzinach i w różnych zakresach temperatur, takich jak systemy solarne i fotowoltaiczne, centralnej klimatyzacji, budynkach energooszczędnych, wszelakich układach bazujących na odzysku ciepła czy też chłodzeniu (wysokowydajnych) urządzeń elektronicznych.



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



Pan mgr inż. Mikołaj Więckowski w swojej pracy doktorskiej podjął się zaprojektowania, przygotowania oraz przede wszystkim wyznaczenia charakterystyki fizykochemicznej i funkcjonalnej nowych materiałów zmiennofazowych opartych na: długołańcuchowych alkanach i ich pochodnych (alkohole i kwasy), także w wariacie eutektycznych PCM enkapsulowanych w otoczce polimerowej i wybranych układów diol-ciecz jonowa, w tym także domieszkowanych nanomateriałami węglowymi. Należy podkreślić i docenić w tym miejscu fakt, że przeprowadzone badania są nie tylko aktualne, ale także istotne użytkowo, m.in. z punktu widzenia rozwoju materiałów dla czystej energii i ochrony środowiska. Potencjał naukowych podjętych badań znalazł także uznanie agend rządowych, ponieważ uzyskały one finansowanie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach realizacji programu *Diamentowy Grant*. Pozwoliło to także na ogłoszenie części wyników prac samego już doktoratu w czasopismach rangi TOP10 (wg *Scopus*). Ścisłe rzecz biorąc, pozwoliły na to przede wszystkim – jak wynika z lektury dysertacji – postawa, zaangażowanie oraz przygotowanie merytoryczne Pana mgra Więckowskiego.

*Ocena układu rozprawy doktorskiej, w tym informacje o jej poszczególnych częściach składowych*

Praca doktorska stanowi wzorowo i przejrzysto opracowany 158-stronicowy przewodnik po pięciu opublikowanych wieloautorskich publikacjach (zawierający 19 rysunków i 7 tabel):

**P1.** Więckowski, M.\*; Królikowski, M.; Scheller, Ł.; Dzida, M. Alkane-Based Eutectic Phase Change Materials Doped with Carbon Nanomaterials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 16979–16990, doi:10.1039/d3cp01377d. IF<sub>2022</sub> = 3,3, MNiSW = 100 pkt. Cyt.: 3.

**P2.** Więckowski, M.\*; Królikowski, M. Designing and Characterization of Low-Temperature Eutectic Phase Change Materials Based on Alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, *67*, 727–738, doi:10.1021/acs.jced.1c00783. IF<sub>2022</sub> = 2,6, MNiSW = 70 pkt. Cyt.: 12.

**P3.** Więckowski, M.\*; Królikowski, M.; Żywólko, M.; Scheller, Ł.; Dzida, M. Examination of Eutectic Phase Change Materials Composed of Diols and Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2023**, *379*, 121660, doi:10.1016/j.molliq.2023.121660. IF<sub>2022</sub> = 6,0, MNiSW = 100 pkt. Cyt.: 6.



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



**P4.** Więckowski, M.\*; Guńka, P.; Świtalska, N.; Królikowski, M. *N*-Alkylisoquinolinium bromides and  $\alpha,\omega$ -alkanediols: eutectic systems with co-crystal formation. *J. Mol. Liq.* **2024**, *398*, 124191, doi:10.1016/j.molliq.2024.124191. IF<sub>2022</sub> = 6,0, MNiSW = 100 pkt. Cyt.: 0.

**P5.** Królikowski, M.\*; Więckowski, M.; Żółtańska, K.; Królikowska, M. Eutectic Phase Change Materials Based on a Novel Dicationic Isoquinolinium Ionic Liquids – Synthesis and Characterization. *J. Chem. Eng. Data* **2024**, *69*, 958–972, doi:10.1021/acs.jced.3c00721. IF<sub>2022</sub> = 2,6, MNiSW = 70 pkt. Cyt.: 0.

w układzie klasycznym dla rozpraw w dyscyplinie *Nauki chemiczne* (wraz z dostaną recenzentowi płytą CD zawierającą samą rozprawę, publikacje i materiały do nich uzupełniające). Niniejsza ocena jest zatem niejako „kolejną” recenzją, bo wszystkie prace musiały przecież spełnić surowe wymagania czasopism i zostały już poddane krytyce ekspertów o międzynarodowej renomie. Drobne zastrzeżenie budzi format dysertacji – 160 × 235 mm (B5) – zawierającej kluczowe kopie dwukolumnowych artykułów w oryginalnym formacie A4, a tutaj proporcjonalnie pomniejszonych. Praktycznie uniemożliwia to lekturę tych ostatnich, gdyż czcionka ma wysokość ~2 mm. Praktyka tego formatu, zwłaszcza przy formie cyklu publikacyjnego, stosowana jest przez Doktorantów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej ze zdumiewającą konsekwencją, chociaż zdaję sobie sprawę, że są to normalizacyjne wymogi wewnętrzne stanowiące niejako „identyfikator marki”.

Wracając do meritum, co niezwykle istotne, Autor rozprawy w czterech w/w artykułach jest pierwszym i jednocześnie korespondującym z redakcją czasopism autorem. Sama rozprawa/przewodnik składa się ze: *Streszczenia* (w jęz. polskim i angielskim), *Listy publikacji będących podstawą rozprawy*, *Wprowadzenia*, rozdziałów stanowiących podwaliny teoretyczne, a zatytułowanych: *Sposoby magazynowania ciepła*, z podrozdziałami: *Termochemiczne magazynowanie ciepła – TCES*, *Magazynowanie ciepła w postaci jawnej – SHS*, *Magazynowanie ciepła w postaci utajonej – LHS*, następnie *Podziału materiałów rozważanych w roli PCM*, z podrozdziałami: *Organiczne PCM*, *Nieorganiczne PCM*, *Eutektyczne PCM – ePCM*. Kolejno następują rozdziały: *Aktualne kierunki badań*, *Cele i hipotezy pracy*, *Przewodnik po publikacjach – Podsumowanie*, a potem kopie samych Publikacji P1–P5 oraz *Materiały uzupełniające*. Całość wieńczą: *Dorobek naukowy autora*, *Oświadczenia współautorów*,



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



*Bibliografia, Wykaz symboli i skrótów, Spis rysunków i Spis tabel.* Wstęp teoretyczny – napisany metodycznie, rzeczowo, a w kilku miejscach nawet potoczyście (co jest dużą zaletą w aspekcie danych *stricte* inżynierskich) – praktycznie wyczerpuje kontekst podjętych badań, a sam przewodnik po poszczególnych publikacjach przejrzysto opisuje ich zawartość, odzwierciedlając najważniejsze uzyskane wyniki i ich analizę.

#### *Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej*

Literatura dysertacji (140 pozycji) została dobrana bardzo dobrze – kanwą dla rozprawy stanowią prace z ostatnich kilku lat (76 pozycji, czyli >50% to prace najdalej z ostatnich 5 lat; jedynie 2 prace są sprzed roku 2000), starannie wyselekcjonowane. Pokazuje to świetne rozeznanie Autora w najnowszych osiągnięciach w podjętej tematyce badawczej.

#### *Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata*

Celem rozprawy był projekt molekularny i opracowanie, na jego podstawie, materiałów zmiennofazowych wraz z ich pełną charakterystyką morfologiczną, fizykochemiczną (w tym bazując na znanych modelach termodynamicznych) i funkcjonalną. Jako najbardziej perspektywiczne materiały wytypowano dłuższe liniowe alkany i ich pochodne, oraz diole w układach z wybranymi, a niektórymi nowo zsyntezowanymi cieczami jonowymi; wszystkie z powyższych grup także w układach eutektycznych PCM (e-PCM) (zbudowanych np. z alkanów homologicznych). Dodatkowo, wybrane układy zostały wzbogacone nanomateriałami węglowymi (SWCNTs, grafit ekspandowany) celem uzyskania wyższego przewodnictwa cieplnego PCM. Tak szeroko postawione założenia badawcze miały również na celu, po analizie zbieżności modeli z układami rzeczywistymi, określić ograniczenia i zakres stosowalności teoretycznego projektowania ePCM. Szczególnie interesująco rysowały się w tym zestawieniu ciecz jonowe jako składniki układów eutektycznych, przede wszystkim w aspekcie wyznaczenia kwantyfikowalnych, a trudnych obliczeniowo, zależności pomiędzy cechami strukturalnymi a projektowalnymi – docelowymi, tj. funkcjonalnymi



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



właściwościami. Tak postawiony cel i liczne cele podrzędne oczywiście rysują rozprawę jako wartościową nie tylko poznawczo, ale i aplikacyjnie.

#### *Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych*

Podczas przygotowania rozprawy Autor wprawnie wykorzystywał syntezę organiczną, techniki spektroskopowe, analizy mikroskopowe (SEM), metody kalorymetryczne i inne z dziedziny chemii fizycznej, a także zaprojektował i wykonał autorski układ pomiarowy. Wszystko to potwierdza Jego umiejętność doboru technik badawczych i szeroko zakresowe spojrzenie na wykorzystanie dostępnej (i nie zawsze dostępnej) infrastruktury badawczej.

#### *Ocena omówienia wyników badań*

Omówienie wyników jawi się jako dojrzałe: hipotezy zostały zweryfikowane i podzielone – nieformalnie, ale uważnie – na: ‘wciąż-hipotezy’ oraz częściowo i efektywnie zweryfikowane, co obrazuje świadomość Autora ich ograniczeń. Oceniając wysoko analizę wyników we wszystkich publikacjach rozprawy, zabrakło mi w publikacjach P1, P3 i P5 charakterystyki (morfologii i fizykochemii powierzchni) materiałów węglowych: jednościennych nanorurek węglowych (SWCNTs) (długość, średnica, doskonałość krystaliczna wyznaczona np. jako stosunek  $I_D/I_G$  w widmach Ramana, etc.) oraz grafitu ekspandowanego (budowa chemiczna prekursora syntetycznego, wymiary płatków, etc.). Ma to bowiem kluczowe znaczenie w znalezieniu optymalnych (nano)materiałów jako wypełniaczy w docelowych kompozytach. Pewną niekonsekwencją jest też fakt, iż nie zbadano wpływu nanocząstek węglowych na strukturę fazy ciągłej kompozytów skupiając się przede wszystkim na szeroko rozumianej stabilności operacyjnej. Obecność nanocząstek może bowiem korelować z zawartością fazy krystalicznej alkanowej poprzez efekt „szablonowania” czy też *via* indukowanie siłami ścinającymi. Pewne wątpliwości nasuwa także analiza homogenizacji nanomateriałów węglowych w wybranych osnowach. Analiza taka powinna być oparta na obrazowaniu mikroskopowym zarówno optycznym jak

i elektronowym. Powyższe elementy chciałbym przedyskutować z Doktorantem podczas publicznej obrony.

#### *Praktyczne zastosowanie uzyskanych wyników badań*

Wszystkie oryginalne opracowania zostały opublikowane. Natomiast, według mnie, charakter aplikacyjny przedstawionych rozwiązań jest nie do przecenienia. Nie zauważyłem jednak na liście osiągnięć naukowych Autora rozprawy zgłoszeń patentowych (czy też udzielonych patentów). Jedno drugiego nie wyklucza, a zatem: dlaczego?

#### *Ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego*

Oceniana rozprawa stanowi niewątpliwie w pełni oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Zarówno projekt molekularny, wykorzystanie po części nowo zsyntezowanych związków, a także kreatywne podejście do wykorzystania układów eutektycznych, zarazem enkapsulowanych w polimerach jak i domieszkowanych nanorurkami węglowymi lub grafitem ekspandowanym stanowią ważne osiągnięcie dla badań podstawowych otwierających wykorzystanie proponowanych rozwiązań także jako skalowalnych.

#### *Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej kandydata w dyscyplinie oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.*

Według mnie, zarówno wiedza teoretyczna Kandydata w dyscyplinie *Nauki chemiczne* jak i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej są bezdyskusyjne. Świadczą o tym zarówno proaktywne i kreatywne prowadzenie badań, zastosowanie wiedzy teoretycznej w rozwiązywaniu napotykanym problemów badawczych, a także samo przygotowanie publikacji ogłoszonych w specjalistycznych czasopiśmie z listy JCR o wysokiej randze.



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
WZCZYTA DOBROMU



Centre for Organic  
and Nanohybrid Electronics



NanoCarbon Group

Pozwolę sobie tutaj na dodatkowy komentarz. Mając na uwadze wartość opublikowanych wyników dysertacji, chciałbym zachęcić Doktoranta do dwóch rzeczy. Po pierwsze, złożenia wniosku projektowego do jednej z polskich agend; charakter wyników podpowiada np. konkurs LIDER NCBR, ale to oczywiście kwestia otwarta. Po drugie, przygotowania pracy przeglądowej w odpowiednio skrojonej tematyce doktoratu.

### *Ocena indywidualnego wkładu kandydata w powstanie pracy wieloautorskiej*

Mgr inż. Mikołaj Więckowski, zgodnie z deklaracjami własnymi i pozostałych współautorów, zaplanował i przeprowadził większość badań eksperymentalnych (synteza, charakterystyka fizykochemiczna i spektroskopowa, badania SLE, kalorymetryczne, projekt i wykonanie aparatury w P3, hodowla kryształów w P4), przygotował manuskrypty oraz w 4/5 był odpowiedzialny za korespondencję z redakcjami czasopism. Nie ulega wątpliwości, że wkład Doktoranta był kluczowy w powstanie publikacji stanowiących *clou* dysertacji.

### *Informacja o ewentualnych nieprawidłowościach, które pojawiły się w ocenianej rozprawie doktorskiej*

W dysertacji można (w praktyce w każdej można...) znaleźć drobne błędy językowe, edytorskie, rzeczowe i stylistyczne, które wymieniam poniżej. Czynię to jednak jedynie z recenzenckiego obowiązku, ponieważ – jak wspomniałem – przewodnik jest napisany bardzo dobrze, ze świetną narracją, praktycznie idealnie – zarówno pod względem językowym, precyzji wypowiedzi, edycyjnym jak i szaty graficznej. Są to (tylko): nieuzasadniona pisownia „Rozprawa” (z dużej litery), str. 5 ‘spełniający**ch** powyższe warunki’, str. 6 ‘tkanki ludzkie’, ‘**kokryształ**’ (pisownia razem), str. 7 ‘developments **from** the literature’, ‘The elaborated TES’, ‘material**s** melting point’, str. 11 ‘budynki mieszkalne’, str. 17 ‘o dodatkowo rozwiniętej powierzchni’, str. 24 ‘dużą **liczbą** prac badawczych’, str. 43 ‘charakterysty**ka** fizykochemiczna’, str. 44 (ang. ...), str. 48 ( $\pi$ - $\pi$ ), str. 128 ‘Mgr.’.



## Podsumowanie

Stwierdzam jednoznacznie, że recenzowana rozprawa z naddatkiem spełnia wszystkie wymogi – zarówno formalne jak i zwyczajowe – stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny *Nauki Chemiczne* Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr. inż. Mikołaja Więckowskiego do dalszych etapów postępowania ws. nadania stopnia doktora. Cele badawcze postawione w pracy zostały w pełni osiągnięte, wyniki zostały ogłoszone w renomowanych czasopismach specjalistycznych w obszarze chemii fizycznej i termodynamiki z listy JCR przy niekwestionowanie kluczowym autorstwie Doktoranta. Nie umknął mojej uwadze także fakt, iż mgr Więckowski jest współautorem innych jedenastu prac w równie prestiżowych czasopismach, co niewątpliwie przemawia jako dodatkowy argument potwierdzający Jego talent naukowy, szersze spojrzenie na prowadzone badania oraz umiejętność pracy w zespołach, w tym interdyscyplinarnych. Jednocześnie biorąc pod uwagę pionierskość uzyskanych wyników, a także kreatywność Autora rozprawy oraz rozległą wiedzę i umiejętności, z pełnym przekonaniem wnoszę do Wysokiej Rady o **wyróżnienie rozprawy** – w odrębnym piśmie zgodnie z wymaganiami, które dostałem wraz z pismem przewodnim i samą rozprawą.