

Kraków, 07.08.2026

prof. dr hab. inż. Paweł Ocłoń
Katedra Energetyki,
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Politechnika Krakowska

Recenzja pracy doktorskiej

AKUMULACJA ENERGII W MAGAZYNACH WYKORZYSTUJĄCYCH MATERIAŁY ZMIENNOFAZOWE Z DOMIESZKAMI

Autorka rozprawy: mgr inż. Paulina Roksana Rolka

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Marcin Lackowski, prof. IMP PAN

Promotor pomocniczy: dr inż. Roman Kwidzyński

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska składa się z dziewięciu rozdziałów i liczy 164 strony wraz z załącznikami. Bibliografia obejmuje 117 pozycji literaturowych. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty, a podjęty problem badawczy został przedstawiony w sposób wyczerpujący, z właściwym odniesieniem do aktualnego stanu wiedzy.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do problematyki rozprawy. Omówiono w nim konieczność ograniczenia zużycia energii oraz emisji gazów cieplarnianych, ze szczególnym uwzględnieniem sektora budowlanego i rosnącego znaczenia odnawialnych źródeł energii. Wskazano na konieczność rozwoju technologii magazynowania energii cieplnej w tym możliwości wykorzystania materiałów zmiennofazowych (PCM), zarówno w pasywnych elementach budynków, jak i w aktywnych magazynach ciepła. Zwrócono uwagę na ich dużą gęstość akumulacji energii, ale również na ograniczenia wynikające przede wszystkim z niskiej przewodności cieplnej, wydłużającej procesy ładowania i rozładowania magazynów. Przeprowadzona krótka analiza pozwoliła zidentyfikować potrzebę dalszych badań nad właściwościami termofizycznymi PCM oraz metodami poprawy ich przewodności cieplnej. W

końcowej części rozdziału przedstawiono uzasadnienie podjęcia badań oraz sformułowano ich główne kierunki. Obejmują one poprawę przewodności cieplnej wybranych niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych, ocenę wpływu zastosowanych domieszek na ich zdolność magazynowania energii oraz opracowanie rozwiązania umożliwiającego praktyczne zastosowanie nanodomieszkowanych PCM w konstrukcji magazynów energii.

Rozdział 2 przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący magazynowania energii cieplnej. W pierwszej części doktorant uzasadnia potrzebę magazynowania energii, wskazując na konieczność bilansowania zmiennej podaży i zapotrzebowania na energię zarówno w systemach opartych na paliwach kopalnych, jak i wykorzystujących odnawialne źródła energii. Zwrócono uwagę na rolę magazynowania energii w poprawie bezpieczeństwa energetycznego, ograniczaniu strat energii oraz zwiększaniu efektywności pracy systemów ciepłowniczych. Podkreślono również znaczenie magazynów energii w procesie transformacji energetycznej oraz osiągania celów związanych z neutralnością klimatyczną i wzrostem udziału odnawialnych źródeł energii. Wprowadzenie do problematyki zostało przedstawione w sposób logiczny i stanowi właściwe uzasadnienie dla dalszych rozważań dotyczących technologii magazynowania energii cieplnej.

Rozdział 3 przedstawia cel pracy, którym jest poprawa przewodności cieplnej niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych, oraz określa zakres przeprowadzonych badań. Doktorant prawidłowo sformułował tezę rozprawy, zgodnie z którą dodanie wybranych domieszek do niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych prowadzi do zwiększenia przewodności cieplnej otrzymanej mieszaniny.

Rozdział 4 poświęcono metodyce badań eksperymentalnych właściwości termofizycznych bazowych oraz nanodomieszkowanych materiałów zmiennofazowych. Przedstawiono metody wyznaczania temperatury i zakresu przemiany fazowej, ciepła utajonego, pojemności cieplnej oraz przewodności cieplnej, a także uzasadniono wybór zastosowanych technik pomiarowych. Badania metodą DSC przeprowadzono dla materiałów PCM i NEPCM, natomiast metodę T-history zastosowano dla bazowych PCM w celu porównania i walidacji wyników. Przewodność cieplną materiałów PCM i NEPCM wyznaczano przy użyciu zaprojektowanego i wykonanego przez Doktoranta rurowego aparatu Poensgena, natomiast metodę gorącego drutu zastosowano jako metodę porównawczą dla materiałów bazowych. Przedstawiona metodyka tworzy uporządkowaną podstawę do przeprowadzenia dalszych badań i analizy uzyskanych wyników.

Rozdział 5 przedstawia wyniki badań właściwości termofizycznych bazowych materiałów zmiennofazowych RT22 HC i RT28 HC. Omówiono wyniki pomiarów pojemności cieplnej i temperatur przemiany fazowej uzyskane metodami DSC i T-history oraz porównano je z danymi producenta. Wykazano występowanie histerezy, a dla RT28 HC także przechłodzenia. Przedstawiono również wyniki pomiarów przewodności cieplnej w stanie stałym i ciekłym, wykonanych metodą rurowego aparatu Poensgena i zweryfikowanych metodą gorącego drutu. Uzyskane wyniki stanowią punkt odniesienia do dalszej oceny wpływu nanodomieszek na właściwości badanych PCM.

Rozdział 6 przedstawia sposób przygotowania nanodomieszkowanych materiałów zmiennofazowych na bazie RT22 HC i RT28 HC z dodatkiem nanocząstek grafenu oraz tlenku tytanu(IV). Uzasadniono wybór domieszek, opisano dwustopniową metodę przygotowania mieszanin oraz zastosowanie surfaktantu SDBS w celu poprawy ich stabilności. W rozdziale zaprezentowano wyniki badań przewodności cieplnej, pojemności cieplnej i parametrów przemiany fazowej otrzymanych NEPCM. Wstępne pomiary wykazały wzrost przewodności cieplnej po dodaniu grafenu, ale również ujawniły problem sedymentacji nanocząstek w stanie ciekłym. Z tego względu dalsze badania pojemności cieplnej i przemiany fazowej prowadzono metodą DSC, natomiast przewodność cieplną wyznaczano za pomocą rurowego aparatu Poensgena. W rozdziale przeanalizowano również wpływ rodzaju i udziału masowego domieszek na przewodność cieplną w stanie stałym i ciekłym, parametry przemiany fazowej, ciepło utajone oraz całkowitą ilość magazynowanej energii. Oceniono problem sedymentacji nanocząstek i zastosowano surfaktant SDBS w celu poprawy stabilności mieszanin. Na podstawie charakterystyk łączących przewodność cieplną ze zdolnością magazynowania energii wskazano 1% udział masowy grafenu jako rozwiązanie najbardziej korzystne.

Rozdział 7 poświęcono badaniom wizualnym stabilności nanodomieszkowanych materiałów zmiennofazowych. W pierwszej części przeanalizowano zachowanie próbki NEPCM bez stabilizatora, potwierdzając występowanie sedymentacji i rozwarstwienia nanocząstek podczas procesów ogrzewania i chłodzenia. Wykazano, że zjawiska te mogły wpływać na wyniki wcześniejszych pomiarów przewodności cieplnej, prowadząc do lokalnego zmniejszenia stężenia nanocząstek i ograniczenia uzyskanej poprawy przewodnictwa. W dalszej części oceniono stabilność próbek zawierających surfaktant SDBS (dodecylobenzenosulfonian sodu) i przygotowanych z zastosowaniem ultradźwięków. Pomimo początkowej poprawy jednorodności mieszaniny, badania wykazały, że kolejne cykle przemian fazowych osłabiają działanie stabilizatora. W rezultacie NEPCM nie zachowuje trwałej stabilności w wielu cyklach

topnienia i krzepnięcia, co stanowi istotne ograniczenie jego praktycznego zastosowania w magazynach energii.

Rozdział 8 poświęcono opracowaniu nowej metody ograniczania skutków sedymentacji nanocząstek w materiałach NEPCM. Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych potwierdzających skuteczność procesu barbotażu w ponownym wymieszaniu nanocząstek z ciekłym materiałem zmiennofazowym. Na podstawie uzyskanych rezultatów zaproponowano nową konstrukcję zmiennofazowego magazynu energii wyposażonego w układ barbotażu, umożliwiający okresowe mieszanie materiału i ograniczenie efektu sedymentacji. Opracowane rozwiązanie zostało zgłoszone do ochrony patentowej w Urzędzie Patentowym RP i stanowi praktyczne rozwinięcie wyników przeprowadzonych badań.

Rozdział 9 stanowi podsumowanie rozprawy i zawiera najważniejsze wyniki oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Dokonano w nim oceny realizacji celu pracy i potwierdzono przyjętą tezę badawczą, wskazując jednocześnie na wykonanie wszystkich zaplanowanych zadań cząstkowych. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano również wytyczne dla nowej konstrukcji magazynu energii przeznaczonego do zastosowania nanodomieszkowanych materiałów zmiennofazowych.

Uwagi szczegółowe

1. Brak próbki kontrolnej z samym SDBS (dodecylobenzenosulfonian sodu). Wszystkie nano-domieszkowane materiały zmiennofazowe (NEPCM) zawierają nanocząstki oraz surfaktant, więc nie da się rozdzielić wpływu surfaktantu od wpływu nanocząstek na współczynnik przewodzenia ciepła λ i pojemność cieplną. Tym bardziej, że badania wstępne (nanopłytek grafenu GNP bez SDBS) dały poprawę λ w ciele stałym tylko o 0.06–0.07 W/m·K, a z SDBS — wzrost 3–5-krotny. Ta duża różnica zasługuje na głębsze fizyczne wyjaśnienie.
2. W tabeli 6.2 np. 0.45 ± 0.12 czy 0.65 ± 0.21 W/m·K — niepewność względna sięga ~30%, a na niej opiera się kluczowy wniosek o 3–5-krotnej poprawie. Brakuje jasnej informacji o liczbie powtórzeń pomiaru dla każdego punktu oraz dyskusji źródeł rozrzutu (np. skurcz i pustki przy zestalaniu w aparacie Poensgena, opory kontaktowe, niejednorodność rozkładu nanocząstek po krzepnięciu).
3. Właściwości mierzono w jednym cyklu przemiany, ale w efekcie brak badań stabilności termofizycznej w wielu cyklach (tak pracują materiały zmiennofazowe). Skoro barbotaż

ma przywracać zawiesinę, naturalnym elementem badań byłby pomiar przewodności cieplnej λ po ponownym wymieszaniu i po kilku cyklach.

4. W jaki sposób oceniano skuteczność barbotażu, czy były to tylko badania wizualne czy też zastosowano jakieś miary ilościowe ?
5. Czy były wykonywane pomiary lepkości NEPCM ? W rozdziale 2 lepkość wymieniana jest ona jako istotna własność. Domieszki GNP silnie zwiększają lepkość, co tłumi konwekcję naturalną w cieczy (pogarszając efekt magazynowania energii) i wpływa na hydrodynamikę barbotażu.
6. Czy próbowano oszacować bilans energetyczny barbotażu? Np. oszacować pobór mocy pompy względem korzyści, wpływ pęcherzy na straty ciepła, ryzyka utleniania/starzenia PCM przy kontakcie z powietrzem, pienienia.
7. Proponowana konstrukcja magazynu jest koncepcyjna. Przydałaby się walidacja eksperymentalna choćby modelu numerycznego ładowania/rozładowania (CFD lub model uproszczony), który pokazałby, o ile realnie skraca się czas ładowania przy λ zwiększonej np. 3-krotnie, ale c_p zmniejszonej o $\sim 20\%$.
8. Jakby wyglądała analiza ekonomiczna — grafen przy 1–5% udziału masowego istotnie podraża materiał akumulacyjny. Czy stosowanie go jest opłacalne ekonomicznie ?

Ocena końcowa oraz podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej zaliczam:

1. Doktorantka zaprojektowała i wykonała dwa stanowiska pomiarowe: stanowisko do wyznaczania pojemności cieplnej i temperatury przemiany fazowej metodą T-history, wyposażone w komory termiczne własnej konstrukcji, oraz stanowisko do pomiaru współczynnika przewodności cieplnej w postaci rurowego aparatu Poensgena własnego projektu. Poprawność uzyskiwanych wyników zweryfikowano poprzez porównanie z pomiarami wykonanymi urządzeniem komercyjnym (metoda gorącego drutu) oraz z danymi producenta materiałów (metoda 3LC), uzyskując dobrą zgodność. Na podkreślenie zasługuje możliwość wyznaczania tym samym aparatem przewodności cieplnej badanych materiałów zarówno w stanie stałym, jak i ciekłym.
2. W rozprawie przeprowadzono systematyczne badania dwóch niskotemperaturowych organicznych materiałów zmiennofazowych (RT22 HC i RT28 HC) w postaci bazowej oraz po domieszkowaniu nanocząstkami grafenu lub tlenku tytanu(IV) z surfaktantem SDBS, przy udziałach masowych domieszek od 1 do 5%. Wszystkie pomiary wykonano

jednakowymi metodami i w tych samych warunkach, co zapewnia porównywalność wyników. Wykazano m.in. kilkukrotny wzrost współczynnika przewodności cieplnej RT22 HC w stanie stałym po domieszkowaniu nanocząstkami grafenu.

3. Doktorantka wykazała, że zastosowane domieszki, poprawiając przewodność cieplną, jednocześnie obniżają całkowitą zmagazynowaną energię (o 8–32%), i opracowała charakterystyki współczynnika przewodności cieplnej w funkcji zmagazynowanej energii, umożliwiające racjonalny dobór zawartości domieszek. Dla tych materiałów były to pierwsze tego typu prace w literaturze. Na tej podstawie wskazano kompromisowy udział masowy nanocząstek grafenu wynoszący 1%. Takie ujęcie stanowi wartość dodaną względem znacznej części literatury przedmiotu, w której eksponuje się wyłącznie wzrost przewodności cieplnej, pomijając towarzyszący mu spadek pojemności cieplnej.
4. W rozprawie stwierdzono, że sedymentacja nanocząstek następuje już po około dwóch cyklach topnienia i krzepnięcia, i to pomimo zastosowania stabilizatora. Oznacza to, że korzystne własności termofizyczne NEPCM wyznaczone bezpośrednio po przygotowaniu próbek zanikają w warunkach długotrwałej eksploatacji, co stanowi zasadniczą przeszkodę w praktycznym zastosowaniu tych materiałów w magazynach energii. Uczciwe postawienie tego problemu w centrum rozważań należy uznać za istotną zaletę tej rozprawy doktorskiej.
5. Doktorantka proponowała zastosowanie procesu barbotażu do porywania osadu nanocząstek z dna zasobnika i ponownego ich wymieszania z materiałem zmiennofazowym w stanie ciekłym, a następnie opracowała wytyczne konstrukcyjne oraz koncepcję zmiennofazowego magazynu energii z aktywnym systemem barbotażu. Nowość i oryginalność tego rozwiązania została potwierdzona udzieleniem patentu (Patent nr 246199), co stanowi obiektywne potwierdzenie wkładu Doktorantki w rozwój dyscypliny.

Pomimo przedstawionych uwag szczegółowych uważam, że praca doktorska jest bardzo dobra i wartościowa naukowo. Postawione w pracy cele zostały zrealizowane. Praca jest moim zdaniem bardzo starannie napisana i przygotowana wizualnie. Doktorantka ma bardzo dobry dorobek naukowy. Jej indeks Hirscha wg. bazy Scopus wynosi 6. Ma 212 cytowań przy czym 188 bez autocytowań. Opublikowała prace w takich czasopismach jak: Renewable Energy czy

Sustainable Energy Technologies and Assessments czy International Journal of Energy and Environmental Engineering.

Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Maszyn Przeplywowych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony w dyscyplinie inzynieria mechaniczna, oraz z uwagi na bardzo dobry dorobek naukowy i publikacyjny o wyroznienie rozprawy doktorskiej.

Paweł
Ocioń

Digitally signed
by Paweł Ocioń
Date: 2026.08.07
10:41:20 +02'00'

