

Wrocław, 18 czerwca 2024 r.

Prof. dr hab. Jacek Gliński,
emerytowany profesor Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
Adres prywatny: ul. Świeża 103, 54-060 Wrocław
Tel. 661012345; e-mail jacek.glinski@uwr.edu.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Brzóska
z Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Marzeny Dzidy

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Brzóska, zatytułowana „*Otrzymywanie, właściwości i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolami*” liczy sobie 217 stron i jest podzielona na kilka części: na początku umieszczono streszczenia po polsku i po angielsku oraz wykaz skrótów, po czym następują „*Wprowadzenie*”, „*Część teoretyczna*”, „*Część doświadczalna*”, „*Dyskusja wyników*”, „*Podsumowanie*”, oraz „*Literatura*”. Ta ostatnia liczy 368 pozycji (o ile umiałem dobrze je policzyć, bo są zebrane w układzie alfabetycznym), co trzeba wyraźnie podkreślić, bo jak na pracę doktorską jest to lista cytowań dość obszerna. Jak dotąd zatem układ pracy jest tradycyjny, o ile nie brać pod uwagę, że po spisie cytowań znajdujemy nieoczekiwanie CV Doktorantki napisane w stylu typowym dla osób ubiegających się o pracę, a za nim dopiero „*Dodatek A. Wykaz uzyskanych wyników pomiarów i obliczeń*”, zawierający tabele z wynikami eksperymentów oraz wielkościami obliczonymi na ich podstawie wraz z wykresami ilustrującymi te dane, jak też osobną bibliografię tego Dodatku, liczącą sobie 50 pozycji, choć oczywiście większość z nich cytowano też w samej rozprawie. Takie oddzielenie wyników od tekstu rozprawy ma sens, skoro praca dotyczy sporej liczby pomiarów i inkorporacja ich wyników w samej rozprawie stworzyłaby tekst trudny w odbiorze. Pracę kończą „*Pozwolenia na wykorzystanie materiałów z publikacji*”.

Cel pracy określono w podrozdziale „*Cel i przedmiot badań*” jako opracowanie składów i metod otrzymywania stabilnych nanofluidów o możliwie wysokim przewodnictwie cieplnym, wyznaczenie ich podstawowych parametrów fizykochemicznych (gęstość, przewodnictwo cieplne, lepkość i izobaryczną pojemność cieplną) oraz wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji nanododatków w analizowanych nanofluidach i mechanizmu przenoszenia ciepła. ogólności chodziło o nowe, lepsze cieczy przenoszące ciepło, co ma istotne znaczenie inżynierii. W ten sposób przebadano 56 układów nanofluidalnych, utworzonych za pomocą 7 układów bazowych (3 diole, jeden triol i ich równomolowe mieszaniny) z dwoma typami nanorurek węglowych (k-MWCNTs lub d-MWCNTs); jako stabilizatora użyto poli(N-winylopirolidonu). Wielkościami mierzonymi były przede wszystkim gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna i stabilność fluidów. Ponadto opisano mikroobrazowanie fluidów metodą optyczną, transmisyjną mikroskopią elektronową (TEM - tu obserwowano jedynie nanorurki odmyte) oraz TEM w niskich temperaturach (cryo-TEM). Wykonano dodatkowo widma Ramana fluidów i mikrografie TEM samych nanorurek użytych w tej pracy, podobnie zresztą jak mikrografie SEM tych materiałów. Bardzo obszernie Autorka opisuje potencjalne i już

wdrożone zastosowania nanofluidów w technice cieplnej dowodząc ich użyteczności aplikacyjnej.

Moja ogólna ocena typografii pracy jest bardzo pozytywna, tekst zawiera mało błędów (głównie są to tzw. literówki, np. "istanieje" - str. 13, "najdłużą" i "miesięczne" - str. 66, "altarnatyw" i "alterantywę"- str. 122, "odpowiedającą" - str. 176, "jadnakże" czy też "istotną rolę ogrywa również stabilizator" - str. 188 itp.), bardzo rzadko pojawiają się błędy interpunkcyjne, wszystkie one jednak nie wpływają w żaden sposób na ocenę pracy. Pod względem graficznym także trudno mieć zastrzeżenia.

W wielkim uproszczeniu praca Doktorantki polegała na wytworzeniu serii mieszanin alkoholowych nanorurek z dodatkiem stabilizatora i ich zbadaniu wymienionymi wyżej metodami. Jak można sądzić z zamieszczonych wykresów i danych w tabelach, zależności temperaturowe oraz stężeniowe są zasadniczo liniowe, czego zresztą można się było spodziewać, ale ich nachylenia różnią się w zależności od użytego alkoholu (lub mieszaniny alkoholi). Pewne odstępstwa od pozostałych układów obserwuje się np. dla stężeniowej zależności przewodnictwa cieplnego dla fluidów z MEG (1,2-etanodiolem) - rys. 23, jednak nie doszukałem się w pracy analizy tego zjawiska. Jest to o tyle istotne, że ta akurat MEG stanowi konwencjonalną ciecz przenoszącą ciepło w wielu zastosowaniach przemysłowych oraz jest często analizowany jako ciecz bazowa w nanofluidach, a zresztą wg samej Autorki w recenzowanej pracy MEG służył jako układ wzorcowy (str. 169). Inna rzecz, że jest toksyczny i choćby dlatego w pracy poszukiwano jako cieczy bazowych innych, alternatywnych polioli.

Wyniki pomiarów zebrano w formie tabel i zilustrowano wykresami oraz fotografiami próbek po okresie sedymentacji. Z racji potencjalnych zastosowań badanych układów ta część pracy jest szczególnie ciekawa. Jak się okazuje, zawiesiny nanorurek w przebadanych alkoholach i ich mieszaninach są zaskakująco stabilne sedymentacyjnie, nawet jeśli ciecz "nie pracuje", czyli jest pozostawiona w bezruchu. W tym miejscu trzeba zacytować konkluzję Autorki ze str. 140: *"dotychczas nie zostały otrzymane nanofluidy na bazie polioli zawierające MWCNTs o tak długoterminowej stabilności sedymentacyjnej"*. Oczywiście wirowanie niszczy tę stabilność, choć nie od razu. Co równie ciekawe, nawet długotrwałe przechowywanie nanofluidów w ciemności i niezbyt wysokiej temperaturze praktycznie nie zmienia ich parametrów fizykochemicznych (jak gęstość, przewodnictwo cieplne itp.). Stabilność układów jest też widoczna na mikrografiach cryo-TEM w postaci wysokiego stopnia zdyspergowania rurek węglowych. Z kolei analiza otrzymanych widm Ramana potwierdza to, co było wiadome wcześniej, tj. istnienie oddziaływań pomiędzy składnikami układów, choć często te oddziaływania są słabsze niż można się było spodziewać.

Trzeba jednak zdawać sobie sprawę, że w warunkach praktycznych stabilność nanofluidów może być znacznie niższa: wpływ mogą mieć np. turbulencje, gwałtowne, częste i znaczne zmiany temperatury, także czystość składników w produkcji masowej zwykle odbiega od tych stosowanych w laboratorium. Autorka zdaje sobie z tego sprawę (vide *"Podsumowanie"*).

Doktorantka pokusiła się nawet o zbadanie cytotoksyczności swoich układów. Ma to o tyle sens, że docelowo mają one mieć praktyczne zastosowania, ale wtedy toksyczność staje się problemem. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, zbadane układy nie są toksyczne albo też są słabo toksyczne, co jest dobrą wiadomością. Inną dobrą wiadomością jest taka, że przeniesienie skali z laboratoryjnej do ułamkowo-technicznej jest nieomal niezauważalne w kontekście parametrów otrzymanych nanofluidów (podrozdział *"Przeniesienie skali"*, str. 165 i dalsze).

Bardzo obszerny rozdział pt. "Dyskusja wyników" krok po kroku analizuje otrzymane dane w kontekście założonych celów, tj. otrzymania stabilnych cieczy roboczych dla inżynierii cieplnych o pożądanych parametrach. Ten rozdział można było znacznie skrócić z pożytkiem dla czytelności, bo Autorka powtarza w nim nader często informacje już znane z wcześniejszych rozdziałów. Oczywiście podstawą działań był dobór cieczy bazowej. Obiecujące są np. 1,2- i 1,3-propanodiol - ciecze nietoksyczne i łatwe do otrzymania na skalę przemysłową, na dodatek ze źródeł odnawialnych. Także równomolowe mieszaniny 1,2,3-propanotriolu z diolami są obiecujące. Istotną naukową nowością było zastosowanie PVP40 – poli(*N*-winylopirolidonu) o średniej masie cząsteczkowej 40 kDa - jako stabilizatora, co nieczęsto pojawia się w doniesieniach literaturowych, a tymczasem wydaje się być rozwiązaniem równie przemyślanym co trafnym. Jako podsumowanie można tu powiedzieć, że stabilność tych dyspersyjnych układów mierzona w latach (!) jest nie tylko zadowalająca, ale wręcz imponująca (vide rys. 51, str. 174).

Istotą pracy jest jednak dodatek nanorurek węglowych do badanych cieczy, co w zamyśle miało zwiększyć znacząco przewodnictwo cieplne. Rzeczywiście tak się dzieje, choć w różnym stopniu. Ponieważ nanorurki są tu czynnikiem bodajże najbardziej kosztownym (choć Autorka nie podaje cen materiałów, jest to zatem domysł Recenzenta), więc trzeba było poszukać układu o możliwie niskiej zawartości rurek przy jednoczesnym istotnym wzroście przewodnictwa cieplnego. To się w dużym stopniu powiodło, choć wyniki nie są do końca jednoznaczne, co wynika jednak z bardzo dużej liczby danych i układów. Pewne trendy jednak widać wyraźnie, np. d-MWCNTs są wyraźnie lepsze od k-MWCNTs, szczególnie jeśli jako ciecz bazową zastosować MPG lub równomolową mieszaninę PDO-G. Co jeszcze ważniejsze, niniejsza rozprawa prezentuje układy o parametrach wyraźnie lepszych od spotykanych w literaturze, a na dodatek staranniej dobranych pod kątem ewentualnych przyszłych zastosowań.

Dalsze części dyskusji dotyczą ogólnej analizy parametrów fizykochemicznych, przy czym położono nacisk na porównanie z powszechnie stosowanymi cieczami roboczymi (jak np. DOWCAL™). Także tutaj proponowane układy nie są gorsze, a czasem nawet są lepsze od komercyjnych. Kluczowe są, jak się zdaje, lepkość, dyfuzyjność cieplna i pojemność cieplna, choć niełatwo określić ich ranking. Doktorantka podaje wprawdzie rodzaj takiego rankingu na str. 186, lecz jedynie jako porównanie z DOWCAL™, bez dodatkowej analizy np. kosztów. Nie byłoby tego problemu, zagadnienia finansowe raczej nie wchodzą w zakres oceny wartości naukowej rozpraw doktorskich gdyby nie fakt iż mgr inż. Karolina Brzóska zajmuje się tymi problemami zawodowo w firmie komercyjnej. Chętnie więc podczas publicznej obrony dowiem się, jak sprawy się mają także od tej strony.

Skoro stabilność nanofluidów jest kluczowa, Doktorantka poświęciła cały podrozdział (8.3) na wyjaśnienie mechanizmów rządzących tym zjawiskiem. Wykazała, że PVP40 w nanofluidach tworzy warstwę napowierzchni nanorurek, która uniemożliwia agregację. Bardzo ciekawe jest tłumaczenie różnic w przewodnictwie cieplnym między układami zawierającymi k- i d-MWCNTs - w tych drugich rurki tworzą mostki przewodzące ciepło, co udowodniono za pomocą mikrografii optycznej (rys. 59 i 60 ze str. 189-190). Te pierwsze wydają się takich mostków nie tworzyć, przyczyną jest zapewne to, że są po prostu znacznie krótsze.

Podsumowując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Brzóska jest wynikiem przemyślanej strategii badawczej o precyzyjnie określonych celach, które wszystkie zostały zrealizowane z naddatkiem. Praca jest dość rzadkim przypadkiem idealnego połączenia badań w obszarze tzw. "czystej nauki" z badaniami o charakterze aplikacyjnym.

Autorka, nie tracąc z pola widzenia celów aplikacyjnych, prowadziła badania starając się wyjaśnić obserwowane zjawiska w skali mikro, co się Jej doskonale udało.

Na zakończenie tej recenzji chcę zwrócić uwagę na bardzo dobry dorobek publikacyjny mgr inż. Karoliny Brzóski: 8 publikacji, w tym kilka w bardzo dobrych czasopismach naukowych; w pięciu jest pierwszym autorem. Do tego dodajmy 6 komunikatów ych oraz, co symptomatyczne i cenne, jeden patent i 5 zgłoszeń patentowych.

Zadaniem recenzenta jest ogólna ocena pracy i dorobku Doktorantki oraz znalezienie ewentualnych słabych punktów rozprawy. To drugie było zadaniem praktycznie niewykonalnym w tym przypadku. Jeżeli miałbym w ogóle jakąkolwiek uwagę (poza tymi już wyrażonymi powyżej), to tylko taką, że niektóre informacje powtarzają się w kilku miejscach, co jest zbędne i niepotrzebnie zwiększa objętość rozprawy. Niemniej to oczywiście na jej wartość nie wpływa.

Reasumując stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do oceny rozprawa oraz uzyskane do tej pory wyniki naukowe Doktorantki w pełni predestynują Ją do uzyskania stopnia naukowego doktora, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami). **Wnoszę więc do Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Brzóski do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Zarazem, w uznaniu jakości dysertacji i jej niewątpliwych walorów naukowych ale także aplikacyjnych **wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.**

