

Wrocław, 2 listopada 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. Justyny Dziadosz
z Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Marzeny Dzidy

Rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Dziadosz, zatytułowana „*Otrzymywanie, stabilność, struktura i właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi*”, liczy sobie 112 stron plus 125 stron dodatków, zawierających tabelaryzowane wyniki pomiarów i obliczeń oraz rysunki i wykresy. Układ pracy jest tradycyjny. Zasadnicza część pracy jest podzielona na kilka części, z których najważniejsze to „*Część teoretyczna*”, „*Część doświadczalna*”, „*Podsumowanie*” oraz spis cytowań. Ten ostatni liczy 163 pozycje (o ile dobrze je policzyłem, bo są zebrane w układzie alfabetycznym). Taki sposób cytowania jest zdradliwy, gdyż łatwo o pomyłki. W omawianym przypadku było ich kilka: np. odnośnik do pracy Esperança et al. umieszczono w spisie pod literą "L", podobnie pracę MacFarlane et al. cytuje się pod literą "R", zaś pracę Chabana pod "V".

Cel pracy określono w podrozdziale "*Obiekt oraz cel przeprowadzonych badań*" jako badania nanofluidów jonowych, tj. cieczy jonowych zawierających zdyspergowane nanocząstki, a konkretnie wielościenne nanorurki węglowe. Takie układy są niezmiernie obiecujące dla inżynierii cieplnej, zatem poszukuje się takich, które są stabilne (kryterium krytyczne w przypadku zawiesin), posiadają wysokie przewodnictwo cieplne oraz odpowiednią lepkość.

W układach ciecz jonowa-nanorurki węglowe liczba możliwych kombinacji jest olbrzymia, ale poszukiwania idealnego układu mają głęboki sens praktyczny, co wyraża się m.in. szybko rosnącą liczbą artykułów naukowych na ten temat.

W recenzowanej pracy wyznaczano zatem podstawowe parametry fizykochemiczne (gęstość w zakresie 293,15 – 343,15 K, przewodnictwo cieplne w 298,15 K, lepkość w zakresie 289,2 – 373,2 K i izobaryczną pojemność cieplną w zakresie 293,15 – 323,15 K); dodatkowo Autorka określiła cytotoxycywność swoich układów, co ma znaczenie na wypadek ich szerszego zastosowania praktycznego. W ogólności chodziło bowiem o znalezienie nowych, lepszych cieczy przenoszących ciepło, co - jak wspomniano wyżej - ma istotne znaczenie w inżynierii.

Wykonano ponadto mikrografie nanofluidów jonowych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej w warunkach kriogenicznych cryo-TEM, mikrografie za pomocą mikroskopii optycznej, sprawdzono długoterminową stabilność próbek w temperaturze: 295 K (z dostępem światła oraz bez dostępu światła) i w 353 K bez dostępu światła.

W ten sposób przebadano 72 układy nanofluidalne, utworzone za pomocą 9 cieczy jonowych stanowiących ośrodki (fazy) rozpraszające oraz wielościennych nanorurek węglowych. Te ostatnie, in-house 16h MWCNTs, były syntezowane przez grupę prof. dr. hab. inż. Sławomira

Boncla na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej metodą katalitycznego chemicznego osadzania z fazy gazowej. Wybór takich a nie innych nanorurek jako fazy dyspergowanej został starannie przemyślany, uwzględniając zarówno możliwie wysoki wzrost przewodnictwa cieplnego po dodaniu nanorurek do cieczy jonowej, jak też możliwe efekty uboczne, jak choćby żelowanie się układu i/lub nadmierny wzrost lepkości mieszaniny. Dla każdej cieczy jonowej sporządzono 8 zawiesin, różniących się stężeniem nanorurek (od 0.25 do 5% wag).

Niezależnie od wyznaczenia podstawowych parametrów fizykochemicznych badanych układów, z praktycznego punktu widzenia najbardziej istotna jest stabilność otrzymanych układów, ale też określenie mechanizmu przekazywania ciepła w nanofluidach jonowych, który zależy m.in. od chemicznej budowy nanorurek oraz fazy dyspergującej, wzajemnych oddziaływań składników mieszaniny, morfologii powierzchni nanorurek we fluidach a także np. temperatury.

W pracy, w części teoretycznej, Autorka opisała cieczy jonowe, ich budowę, niezwykle właściwości oraz zastosowania, a następnie nanorurki węglowe, będące w istocie arkuszami grafenu zwiniętymi w rulony. Tak sam grafen, jak i jego modyfikacje (jak choćby nanorurki) to bardzo niedawne odkrycie. Dość wspomnieć, że teoretycznie wykazano możliwość jego istnienia w 1947 roku, ale przez wiele lat podważano ten pomysł, zaś pierwsza synteza nastąpiła dopiero w 2004 roku! Niemniej sam grafen, ja też jego pochodne i analogi są obecnie intensywnie badane, a ich potencjalne możliwości aplikacyjne są wręcz fascynujące. Ta więc recenzowana praca doskonale wpisuje się w aktualne trendy naukowe, co należy podkreślić i docenić. Tym zaś, co skłania ku zastosowaniu nanorurek węglowych w inżynierii cieplnej jest ich bardzo wysokie przewodnictwo cieplne, co tłumaczy dobór obiektów badań Doktorantki.

Badane w pracy nanofluidy jonowe to z założenia stabilne układy składające się z nanocząstek będących nanorurkami węglowymi zawieszonych w cieczy jonowej. Nanofluidy otrzymywano dwuetapowo - osobno syntezując nanorurki i następnie dyspergując je w cieczy jonowej adekwatnymi technikami, zazwyczaj jest to sonikacja. Tak otrzymany układ musi być stabilny w czasie, co można sprawdzić metodą sedymentacyjną, pomiarem zmian gęstości górnej warstwy i in. Najpewniejsza jest ta pierwsza i tę zastosowano w pracy, ale uzupełniono pomiar metodą densymetryczną.

Warto tu wspomnieć, że w badaniach wstępnych do tej pracy udało się po raz pierwszy zobrazować adsorbcję cząsteczek cieczy jonowej na powierzchni nanorurek.

Dużo miejsca w pracy poświęcono opisaniu aktualnego stanu wiedzy na temat nanofluidów węglowych, czyli układów analogicznych do tych, które są obiektem zainteresowań Doktorantki. Z tego zestawienia wynika, że istnieją pewne korelacje rozmaitych parametrów fizykochemicznych i budowy chemicznej składników z właściwościami otrzymanych nanofluidów, ale stopień komplikacji i różnorodność zależności bardzo utrudnia lub uniemożliwia stworzenie precyzyjnego modelu czy choćby przewidywanie właściwości mieszaniny na podstawie danych dla czystych składników. Pozostaje więc poszukiwanie metodą prób i błędów, żmudne ale często skuteczne.

Sprawę komplikuje zależna od budowy chemicznej składników aglomeracja nanorurek w zawiesinach, a także zjawisko ich łamania wskutek procesu sonifikacji.

Przejdźmy do wyników doświadczalnych, które zebrano w rozdziale "Prezentacja oraz omówienie wyników". Zaznaczę w tym miejscu, że Autorka osobno (w w/w rozdziale) umieszcza

opis wyników, zazwyczaj z odnośnikami do danych szczegółowych zebranych w Dodatkach, ale często bez komentarza lub z komentarzem bardzo lakonicznym.

Podstawowym parametrem determinującym możliwość ewentualnych zastosowań praktycznych jest stabilność nanofluidów. W Tablicy A8 zestawiono wartości gęstości mierzonej po sporządzeniu układów oraz po różnym czasie. Według tych danych są one stabilne lub nawet bardzo stabilne. W tym miejscu jednak zwracam uwagę, że w tekście (str. 49) odsyłani jesteście do Tablicy A3, a tymczasem te dane są w Tablicy A8 (na str. 120). Tego rodzaju pomyłki bardzo utrudniają lekturę. Jednakże pomiar gęstości niekoniecznie musi być wiarygodny w tego rodzaju zawiesinach, lepsza wydaje się być wizualna ocena stabilności ilustrowana fotografiami na Rys. 9-17 (a nie 8-16, jak napisano na str. 49). Jednakże w rozdziale 11.1. ("*Wyniki obserwacji stabilności sedymentacyjnej nanofluidów jonowych*") pokazano wspomniane fotografie, ale bez jakiegokolwiek dyskusji czy porównania. Te obserwacje czyniono po 1, 3, 6 i niekiedy po 12 miesiącach. Nie wiem dlaczego czas obserwacji wizualnej nie był skorelowany z pomiarami gęstości, ale ma to niewielkie znaczenie jeśli układ jest stabilny (co było tutaj dość częstym przypadkiem) albo jeśli jest, dla odmiany, niestabilny (co też się zdarzało). Dodajmy, że stabilność termiczną układów zbadano także, za pomocą metody termograwimetrycznej i stwierdzono, że mieści się ona w granicach 569-753 K. Ostatecznie, w rozdziale 12.4 ("*Czynniki wpływające na stabilność nanofluidów jonowych*"), podsumowano uzyskane wyniki. Zauważono, że przechowywanie próbki w ciemności lub na świetle nie wpływa na jej stabilność. Generalnie wyższa lepkość cieczy bazowej oraz większe stężenie nanorurek (co zresztą też zwiększa lepkość) powoduje też większą stabilność, wniosek raczej oczywisty. Ważnym wnioskiem jest natomiast stwierdzenie, że stabilne nanofluidy charakteryzują się zarazem wysokim przewodnictwem cieplnym. Autorka jednak nie wiąże tego ze stężeniem nanorurek (vide dwa zdania wstecz). Zaproponowano więc jako wyjaśnienie, że za stabilność odpowiada rozbudowana sieć połączeń pomiędzy klasterami MWCNTs w nanofluidzie jonowym.

Nie odnalazłem w tekście próby ustosunkowania się do esowatego kształtu zależności przewodnictwa cieplnego nanofluidów w funkcji stężenia nanorurek (dla niektórych układów, inne z kolei wykazują jedynie wolniejszy wzrost przewodnictwa dla niskich stężeń zawiesiny) - patrz np. Rys. 37. A jest to ciekawy wynik, który można by interpretować wielorako, np. początkowym silnym adsorbowaniem cieczy jonowej wokół rurek, a dla dużych ich stężeń - procesem odwrotnym wskutek konkurencji rurek o fazę dyspergującą.

Dużą uwagę Autorka poświęciła pomiarom lepkości swoich nanofluidów, co oczywiście znowu wynika z ich potencjalnych zastosowań. Nienewtonowski charakter badanych cieczy nie jest zaskoczeniem, choć niektóre z obserwowanych zależności skłaniają do przemyśleń. W tym miejscu należy zauważyć ciekawą dyskusję na ten temat rozpoczynającą się na str. 88. Niemniej w tym miejscu pojawia się pytanie, dlaczego czyste cieczy jonowe przebadano tylko za pomocą wiskozymetru kapilarnego, ale nanofluidy tylko za pomocą wiskozymetru rotacyjnego? Choćby w celach porównawczych i kontrolnych można było dla niektórych układów pokusić się o pomiar objema metodami, oczywiście tam, gdzie to było możliwe ze względu na wartość lepkości.

Niejako przy okazji pojawia się też pytanie, dlaczego Autorka nie spróbowała, choćby z ciekawości, zastosować do analizy wyników lepkości cytowanych przez siebie równań wiążących lepkość układu ze stężeniem fazy rozproszonej (Równania 1 i 2, a zwłaszcza 4).

Obszerna część pracy to porównanie badanych układów z komercyjnymi cieczami roboczymi stosowanymi w technikach cieplnych. Na ile niżej podpisany zrozumiał owe czysto techniczne

zagadnienie, badane ciecze mogą być konkurencyjne dla powszechnie stosowanych, co dobrze rokuje pod względem aplikacyjnym.

Bardzo interesujący jest rozdział "*Opis struktury wewnętrznej nanofluidów jonowych*". Dotyczy on głównie mikrofotografii zawiesin. Wykazano niezbicie, że czas sonikacji wpływa na zarówno na rozmiary klasterów nanocząstek, jak też na szerokość rozkładu tych rozmiarów, ale i tak w skali mikro nanofluidy zawsze będą układami heterogenicznymi. Szczególnie ciekawe jest zjawisko tzw. zippingu, a także odwrotne (unzippingu), opisane przez Promotorkę Doktorantki i współpracowników. Niestety, odnośnik pod Rys. 46 (i dalej na str. 100, "Dzida i in., 2022") prowadzi do nikąd... W ogólności okazuje się więc, że oddziaływania między cząstkami zawiesiny mogą determinować jej właściwości. To utrudnia przewidywanie właściwości układów jedynie na podstawie ogólnej wiedzy o ich składnikach. Sprawdza się więc stare przysłowie: "Im dalej w las, tym więcej drzew"...

Mikrografie SEM i cryo-TEM to szczególnie ciekawa metoda badawcza, jej wyniki są ważnym osiągnięciem tej pracy. Wyniki cryo-TEM pokazują wyraźnie, że badane zawiesiny to złożona sieć składającej się z nanorurek węglowych pokrytych nanowarstwą cieczy jonowej. Na Rys. 47 przedstawiono mikrofotografie dowodzące powstawania otoczki solwatacyjnej zbudowanej z cieczy jonowej wokół nanorurek; takie tworzące się makromolekularne twory na pewno mają silny wpływ na makroskopowe właściwości układu, z przewodnictwem cieplnym i pojemnością cieplną na czele.

Przechodząc do wniosków natury ogólnej: wykazano, zresztą nie po raz pierwszy, że dzięki wysokiemu przewodnictwu cieplnemu rurek fulerenowych, mostki węglowe powstające z łączących się ze sobą długich nanorurek węglowych to preferencyjna droga przenoszenia ciepła w układzie. Jednym z celów rozprawy było otrzymanie stabilnych nanofluidów jonowych, czyli takich, w których nie zaobserwowano sedymentacji po pół roku od przygotowania. Zauważono, że nanofluidy o wysokiej stabilności charakteryzują się również wysokim przewodnictwem cieplnym, co powiązano z rozbudowaną siecią połączeń pomiędzy klasterami MWCNTs w nanofluidzie jonowym. Stwierdzono ponadto, że cytotoksyczność nanofluidów zazwyczaj (choć nie jest to regułą) rośnie ze stężeniem nanorurek. Na koniec porównano badane układy z komercyjnymi cieczami stosowanymi jako płynne nośniki ciepła i wykazano, że są one równie dobre (przynajmniej niektóre z nich), a czasem nawet przewyższają te drugie pod względem parametrów użytkowych. W przeciwieństwie do czystych cieczy jonowych, nanofluidy badane w niniejszej pracy wykazują charakter nienewtonowski rozrzedzany ścinaniem. Jako naukową nowość należy uznać wyjątkowy wzrost przewodnictwa cieplnego spowodowany dodatkiem nanorurek, a sięgający prawie 600%. Nowością jest też zaobserwowana po raz pierwszy struktura wewnętrzna nanofluidów jonowych oraz nanowarstwa cieczy jonowej zaadsorbowana na powierzchni nanorurki węglowej, o czym wspomniano w poprzednim akapicie tej recenzji.

Na str. 97 wymieniono technikę dynamiki molekularnej zastosowaną dla nanofluidów węglowych, ale bez podania źródła i jakichkolwiek danych, zaś na str. 37 cytowana jest praca Xue et al. dotycząca znacznie prostszych układów. W pracy nie opisano wyników obliczeń wykonanych tą metodą dla badanych układów, co nieco dziwi, bo tego rodzaju publikacje są dobrze znane (Jabbari et al., Abdelrazik et al., Loya et al. i in.). Tym bardziej dziwi, że Autorka nie tylko nie zastosowała w badaniach techniki spektroskopii Ramana, ale nigdzie w tekście nawet o niej nie wspomina, a jest o czym, bo literatura jest w tym obszarze bogata (Rodriguez-Laguna et al., Parpal et al., Souza et al., Mishra et al. i in). Chociaż nie znalazłem prac opisujących zjawisko Ramana w nanofluidach opartych na cieczach jonowych, to wyniki dla innych cieczy

także zawierających nanorurki węglowe byłyby świetnym potwierdzeniem (lub nie) niektórych tez recenzowanej rozprawy, zwłaszcza tych dotyczących otoczenia nanorurek przez zaadsorbowane cząsteczki fazy ciekłej.

W przeciwieństwie do wysokiej oceny wartości naukowej, moja ogólna ocena języka oraz typografii pracy jest zdecydowanie bardziej krytyczna. Tekst zawiera wiele błędów, o niektórych wspominałem już wcześniej, ale:

- Nie daje się kropki po tytułach rozdziałów niebędących zdaniami (str. 14, 95, 105, 189);
- Autorka raz nadużywa przecinków, a innym razem ich nie stosuje tam, gdzie być powinny;
- Wyrazy jednoliterowe nie powinny znajdować się na końcu linijki tekstu (na szczęście ten błąd pojawia się rzadko);
- Zabrakło chyba porządnej korekty przed wydrukowaniem pracy, skoro w wielu miejscach pojawiają się błędy w postaci braku polskich znaków diakrytycznych, np. "...należy poświęcić również część miejsca..." - str. 90 czy "...po różnym czasie sonikacji..." - str. 97;
- "...metodą włączania w łuku elektrycznym..." - str. 20;
- "...uzyskane w trakcie badań do niniejszej pracy wartości lepkości..." - str.75;
- "...izobarycznej pojemności cieplnej" - str.78;
- "Baytubes (...) o nominalnych średnicach..." - str. 86;
- "Dodatek Cheap Tubes MWCNTs nie miał w płycie..." - str. 90;
- "...wyjątkowo wysokie przewodnictwo cieplne" - str. 90;
- "...pomiary izobaryczne..." oraz "...8 miesięcy od przygotowania..." - str. 112;

...i wiele innych.

Pojawiają się zdania niezbyt zrozumiałe lub wręcz niezrozumiałe oraz błędne składniowo lub gramatycznie, np.:

- "Wpływ wielościennych nanorurek (...) na gęstość nanofluidów jonowych jest znikomy w porównaniu do wpływu cieczy bazowej na tę właściwość" - str. 86;
- "Oprócz charakteru poszczególnych składników osobno trzeba również pochylić się nad oddziaływaniami jakie mogą pomiędzy nimi zachodzić..." - str. 9;
- "...MWCNTs mają potencjał do bycia najszybszymi i najbardziej wytrzymałymi materiałami..." - str.20.

...i tak dalej. Uchybień jest zresztą więcej, np. w równaniach 1, 2, 3 i 4 występują wielkości oznaczone jako φ (bez indeksu), η_L i η_{IL} , które nie są wymienione w spisie symboli.

Podsumowując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Dziadosz jest wynikiem dobrze pomyślanej strategii badawczej o precyzyjnie określonych celach, które wszystkie zostały zrealizowane z nadatkiem. Praca łączy badania w obszarze tzw. "czystej nauki" z badaniami o charakterze aplikacyjnym. W tym pierwszym obszarze Autorka uzyskała kilka wyników stanowiących istotną nowość naukową. Słabym punktem rozprawy jest natomiast jej typografia, pisownia i język, także przydałby się większy porządek w układzie rozdziałów i podrozdziałów, co pozwoliłoby uniknąć powtórzeń oraz ułatwiłoby lekturę. Ogólnie rzecz ujmując, zabrakło porządnej korekty tekstu przed jego wydrukowaniem. Słabością pracy jest też niezastosowanie metody spektroskopii Ramana oraz dynamiki molekularnej czy choćby próby odniesienia się do literatury naukowej z tych dziedzin.

Na zakończenie chcę zwrócić uwagę na bardzo dobry dorobek publikacyjny mgr inż. Justyny Dziadosz: 7 publikacji w dobrych czasopismach naukowych, cytowanych ponad 100 razy, co daje indeks H=4 (wg bazy Scopus). Na tym etapie kariery naukowej jest to wynik bardzo dobry.

Reasumując stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do oceny rozprawa oraz uzyskane do tej pory wyniki naukowe Doktorantki 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. Justyny Dziadosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Gracela Głuchini