



Dr hab. Tadeusz Hofman, prof. PW
Zakład Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tadeusz.hofman@pw.edu.pl

Warszawa, 15.12.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Justyny Dziadosz

Otrzymywanie, stabilność, struktura i właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych z wielościenneymi nanorurkami węglowymi

Rozprawa doktorska mgr Justyny Dziadosz złożona została w postaci pracy pisemnej, mającej charakter monografii i od strony technicznej nie korzystającej z profesjonalnego wydawnictwa. Uzupełnieniem są kopie siedmiu artykułów, w których Doktorantka jest współautorką. Materiał tam zawarty i już opublikowany, został w znacznej części wykorzystany przy redagowaniu rozprawy.

Układ i forma monografii

Praca składa się z wielu rozdziałów, które tworzą trzy główne części – wstęp, w którym sprecyzowany jest cel badań i uzasadnienie ich podjęcia, „część teoretyczną”, przedstawiającą dotychczasowy stan wiedzy na temat nanofluidów jonowych, w tym opis dotychczas przeprowadzonych badań eksperymentalnych i praktycznego znaczenia badanych materiałów oraz „część doświadczalną”. Ta ostatnia część stanowi główny element rozprawy. Badania wykonane przez Doktorantkę opisane są według następującego schematu: charakterystyka odczynników, metodyka pomiarów, prezentacja wyników, wnioski z badań, w tym dyskusja wpływu różnych czynników na właściwości fizykochemiczne, potencjalne zastosowania nanofluidów jonowych oraz końcowe podsumowanie. Autorka dołączyła również dwa dodatki (A i B). W Dodatku A zebrane są pomiary właściwości wykonane przez Doktorantkę, w Dodatku B znajdują się literaturowe wyniki pomiarów dla nanofluidów jonowych z nanocząstkami węgla. Układ pracy jest logiczny i przy pewnym wysiłku ze strony czytającego, umożliwia szczegółowe zapoznanie się z dokonaniami Doktorantki. Ten wysiłek wynika z pewnej powściągliwości w przekazywaniu ważnych informacji przez Autorkę.

Cel pracy i jego realizacja

Cel pracy został sformułowany w części wstępnej dysertacji, w rozdziale 1.2., zatytułowanym „Obiekt oraz cel przeprowadzanych badań”. Trzeba jednak mieć zacięcie detektywistyczne, żeby go tam wysledzić. Początkowe zdania mają charakter wyraźnie życzeniowy „...trzeba pochylić się nad oddziaływaniami ...”, „Należy zastanowić się, jak budowa ... wpływa na właściwości fizykochemiczne ...”, „Czynniki, które należy wziąć pod uwagę ... są różne dla cieczy jonowych i nanorurek węglowych ...”. Dopiero na końcu tego rozdziału pojawia się jasno sprecyzowany cel: „Celem niniejszej pracy ... jest opis



mechanizmu stabilizacji nanorurek węglowych w cieczach jonowych oraz opis mechanizmu przekazywania ciepła w nanofluidach jonowych ... „. Co można zrozumieć jako zaproponowanie i zweryfikowanie mechanizmu rozpatrywanych zjawisk. W pracy nie znajdujemy jednak pełnej realizacji tak postawionego zadania. Są tam jedynie rozważania jakościowe na temat możliwego mechanizmu, wydaje się raczej, że co do głównej idei, nie będące autorstwa Doktorantki. Natomiast cel pracy można odnieść do głównych osiągnięć, które zostały przedstawione w rozdziale końcowym (13. Podsumowanie). Jest tam wyraźnie podkreślone, że:

1. opracowano nową metodę otrzymywania stabilnych nanofluidów jonowych,
2. wykonano szereg pomiarów właściwości fizykochemicznych czystych cieczy jonowych i nanofluidów (gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne, pojemność cieplna, cytotoksyczność, stabilność sedymentacyjna i termiczna),
3. zbadano strukturę wybranych nanofluidów jonowych.

Gdyby wstępną deklarację traktować dosłownie, należałoby przyjąć, że cel pracy nie został zrealizowany czy nawet podjęty, a niejako nieoczekiwanie zostały wykonane prace, których wcześniej nie zaplanowano i ku naszemu zaskoczeniu przyniosły efekty, którymi można i warto się pochwalić. Na podstawie uzyskanych wyników domyślam się jednak, że cel pracy był inny. Streściłbym go następująco: zbadanie szeregu właściwości fizykochemicznych, w tym także struktury, nanofluidów będących mieszaninami nanorurek węglowych i cieczy jonowych, głównie pod kątem transportu ciepła. Być może były jeszcze inne cele, których nie udało się zrealizować, co jednak nie ma znaczenia z punktu widzenia przedstawionej do oceny dysertacji.

Pozytywna ocena merytoryczna

Podjęta tematyka jest interesująca i wpasowuje się we współczesne trendy. Bezpośrednim impulsem było poszukiwanie nowych materiałów a następnie ich szczegółowa charakteryzacja, która daje szansę na znalezienie nowych, czasami nieoczekiwanych właściwości. Główne zainteresowanie zostało skierowane na przewodność cieplną i pojemność cieplną nanofluidów zawierających nanorurki węglowe w cieczach jonowych. Bezpośrednią inspiracją były doniesienia literaturowe sugerujące znaczny wzrost pojemności cieplnych cieczy jonowych po dodaniu do nich nanocząstek węgla. Badania wykonane przez Doktorantkę, czy też badania, w których uczestniczyła, nie potwierdziły tego efektu. Chociaż można oczekiwać, że wnioski te mogą być kwestionowane przez autorów, którzy po raz pierwszy zasygnalizowali to zjawisko, to jakość prezentowanych wyników i daleko posunięta minimalizacja możliwych błędów eksperymentalnych sprawia, że problem można uznać za rozwiązany. W wyjaśnieniu tej kontrowersji udział Doktorantki można uznać za znaczący. Największe emocje wzbudzają jednak wyniki pozytywne, kiedy daje się zauważyć nieoczekiwane właściwości lub zjawiska. Często jest to przypadek i łut szczęścia, ale na szczęście podobno trzeba zasłużyć. Doktorantka miała to szczęście. Zaobserwowała znaczący i dość nieoczekiwany wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych w porównaniu do głównego składnika mieszaniny, to jest cieczy jonowej. To odkrycie może mieć istotne znaczenie praktyczne. Znaczącym osiągnięciem jest również imponujący materiał doświadczalny odnoszący się zarówno do nanofluidów jonowych w cieczach jonowych, jak i uzupełniająca charakterystyka bazowych cieczy



jonowych. Interesujące są próby wyjaśnienia struktury nanofluidów. Pochwalić trzeba również Doktorantkę za opracowanie metody otrzymywania nanofluidów jonowych. To sprawia, że rozprawa doktorska nabiera walorów kompletności – od wytworzenia obiektów badawczych, poprzez szczegółową charakteryzację aż do uporządkowania obserwacji i wyciągnięcia wniosków. Wysoko oceniam osiągnięcia Doktorantki. Jej wysoka jakość prac, które współtworzyła, została potwierdzona siedmioma publikacjami, w których jest współautorką.

Pewne zastrzeżenia

W tym miejscu sygnalizuję pewne słabości przedstawionej rozprawy, głównie w postaci przedstawienia dorobku stanowiącego podstawę do nadania stopnia doktora. Odnoszę wrażenie, że jest to skutek nie dość precyzyjnego opisu osiągnięć Doktorantki. Większość materiału została opublikowana w dobrych artykułach wieloautorskich. Ta wieloautorskość nie jest wadą, co więcej, jest potwierdzeniem szerokiej współpracy z wieloma ośrodkami. Szkoda jednak, że w żadnym z artykułów, Doktorantka nie jest autorem korespondencyjnym. Byłoby to przekonującym potwierdzeniem jej samodzielności. W przedstawionej dokumentacji dołączonej do artykułów, można znaleźć deklaracje autorów precyzujących swoje udziały w zbiorowych pracach. Jeśli brać je dosłownie, należałoby uznać, że rola Doktorantki ograniczyła się wyłącznie do wykonania pomiarów i przygotowania próbek. Po przeczytaniu monografii, nie bardzo wierzę w te deklaracje i uznaję, że Doktorantka miała również niebagatelny udział w pracy koncepcyjnej.

Praca wykonywana była w dużym zespole, co utrudnia precyzyjne określenie indywidualnego wkładu Autorki. Jest to jednak konieczne, chociaż widoczna jest trudność czy też brak zdecydowania przy realizacji tego wymogu. W opisie „stanu wiedzy” znalazły się odnośniki do trzech artykułów własnych – Dzida et al., 2022 i Scheller et al., 2023 (przewodnictwo cieplne) i Cwynar et al., 2023 (pojemność cieplna). Można by uznać, że Doktorantka świadomie pomija swój udział w tych pracach, skoro umieszcza je w tej części rozprawy. Z drugiej strony, w rozdziale „Część doświadczalna”, omawia wyniki pomiarów pojemności cieplnej i cytotoxyczności, które nie były przez nią wykonane.

Zauważone błędy i kwestie polemiczne

Jak każda obszerna praca, tak i ta, nie jest w stanie uniknąć błędów redaktorskich, niejasnych sformułowań czy też zawierać fragmenty polemiczne. Z obowiązku recenzenta wymieniam je, dzieląc na dwie części. W tej pierwszej formułuję pytania do Autorki, prosząc o bardziej szczegółowe wyjaśnienia lub doprecyzowanie opisywanego problemu. Powinno to być możliwe podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Drugą część proszę potraktować swobodniej i nie ma potrzeby ustosunkowania się do wyrażonych tam opinii. Po prostu sygnalizuję to, co wzbudza moje wątpliwości. Co, według mojej subiektywnej oceny, można by było opisać lepiej. Na te uwagi nie oczekuję reakcji Autorki. Myślę, że mogą mieć one znaczenie dla niej, jeśli w przyszłości zdecyduje się napisać obszerne dzieło. Proszę je potraktować jako marudzenie uważnego czytelnika.



Pytania lub prośby o wyjaśnienie, kierowane do Autorki (1-9)

1. Przy opisie danych odnoszących się do układów dwuskładnikowych, naturalne jest powiązanie właściwości mieszaniny z właściwościami składników. Dopiero odchylenia od prostego uśrednienia sygnalizują występowanie jakiś specyficznych mechanizmów. Dlaczego taki opis nie został dokonany?
2. Przy pomiarze stabilności sedymentacyjnej przyjmowano różne maksymalne okresy obserwacji dla różnych cieczy jonowych. Zmienność wynosiła od 6 miesięcy aż do 4 lat. Skąd się wzięło takie zróżnicowanie?
3. Błąd pomiaru gęstości oszacowano na 0,3 kg/m³. Czy wzięto pod uwagę niepewność wynikającą z obecności zanieczyszczeń?
4. Wyniki badań termogravimetrycznych. Różnice pomiędzy czystą cieczą jonową a cieczą z nanofluidem są nieistotne. Jaka była intencja ich podjęcia? Czy spodziewano się różnic?
5. Równania (11) i (13), uzależniające gęstość i pojemność cieplną od temperatury. W jaki sposób ustalono liczbę parametrów? Czy miało to uzasadnienie statystyczne? Wykresy zdają się sugerować, że zależność liniowa jest wystarczająca.
6. Lepkość nanofluidów i cieczy jonowych w funkcji szybkości ścinania - rys. 27-36, 44. Jak były wyznaczane linie na rysunkach, opisane jako pomocnicze? W niektórych przypadkach pojawiają się nieregularności lub dziwne przegięcia. Czy udało się ustalić ich przyczynę?
7. Dlaczego wzrasta cytotoxyczność przy wzroście stężenia nanofluidów? Czy jest jakaś próba wyjaśnienia?
8. Kluczowe znaczenie ma zjawisko bardzo dużego zwiększenia przewodnictwa cieplnego nanofluidów. W pracy jest wzmianka o dyskutowanych w literaturze mechanizmach, ale brakuje próby ich zastosowania czy też opowiedzenia się za któryś z nich. Czy takie próby były podejmowane?
9. Ze względu na duże przewodnictwo cieplne, zasugerowano zastosowanie badanych nanofluidów w systemach solarnych. Czy rzeczywiście ten pomysł ma uzasadnienie? Szkoda, że pomiary były prowadzone tylko w temperaturze 25 °C. W niższych temperaturach można oczekiwać znaczącego wzrostu lepkości co może uniemożliwić zastosowanie.

Pozostałe uwagi (10-17)

10. Str. 8. Wprowadzenie do Wstępu. Czytelnik chętnie by się dowiedział, skąd wzięło się zainteresowanie płynami z zawiesiną stałą.
11. Str. 29. Równania (1-3) mają charakter korelacyjny i parametry muszą być dopasowane do danych. Trudno zatem uznać, że służą do przewidywania lepkości.
12. Opis „stanu wiedzy” jest trochę chaotyczny. Np. w rozdziale 5 (Badania strukturalne nanofluidów jonowych z nanocząstkami węglowymi) omawiany jest wpływ struktury na przewodzenie ciepła i pojawiająca się w związku z tym kontrowersja. Wydaje mi się, że ta informacja powinna się znaleźć w rozdziale 4.1.3. (Stan wiedzy na temat przewodnictwa cieplnego nanofluidów jonowych). Rozdział 4.1 (i kolejne podrozdziały), zostały zatytułowane „Właściwości fizykochemiczne nanofluidów jonowych z nanomateriałami węglowymi – stan wiedzy”. Natomiast omówienie badań strukturalnych umieszczono w dodatkowym rozdziale o numerze 5? Może to sugerować, że nie jest to opis stanu wiedzy!



13. Rozdział 10 (Opis metodyki pomiarowej nanofluidów jonowych) wraz z podrozdziałami oraz rozdział 11 (Prezentacje oraz omówienie wyników) z podrozdziałami, częściowo się dublują.
14. Zdjęcia (a nie rysunki!) 9-17, ilustrujące stabilność sedymentacyjną, w znacznej mierze są słabo czytelne. W większości przypadków, zmiany są niezauważalne. Wyjątek to zdjęcia 12 i 13, odpowiadające niskim stężeniom nanorurek.
15. Analiza wpływu budowy anionu cieczy jonowych na właściwości nanofluidów zaczyna się od analizy zdolności do tworzenia wiązania wodorowego. Nie wydaje mi się, żeby ten aspekt miał istotne znaczenie dla wyjaśnienia zaobserwowanych zależności.
16. Przy dyskusji na temat przewodnictwa cieplnego nanofluidów, na stronie 92, pojawia się informacja, że przy stężeniu nanocząstek 1 %, następuje nagły wzrost przewodnictwa (rys. 37). Nie widzę tego wzrostu na wykresie.
17. Tablica A11 i A14 (str. 129,135). Za dużo cyfr znaczących.

Błędy redakcyjne

Część ta zawiera ewidentne pomyłki, które nie zostały zauważone przez Autorkę na etapie redakcji. Można uznać, że zważywszy na dużą objętość pracy, ich liczba nie jest nadmierna. Jednak używane pomoce edytorskie powinny większą ich część zidentyfikować podczas pisania pracy. Skoro tak się nie stało, świadczy to o dużym pośpiechu Doktorantki. Myślę, że można było jednak wygospodarować dodatkowe pół godziny na sprawdzenie, co podpowiada edytor tekstu.

1. Tablice w Dodatku A, numerowane są począwszy od A6. To znaczy, że tablica A1 (według spisu), ma A6 w nagłówku. Numery kolejnych tablic są przesunięte w podobny sposób.
2. Jest pewien nieład w oznaczeniach. Nie wszystkie symbole we wzorach są objaśnione – pod wzorem czy też „Wykazie skrótów” (powinien być raczej „Wykaz symboli”). Na przykład w równaniach (1-3,6,8), symbol ϕ powinien mieć indeks „p”, z kolei w równaniach (9,10), większość symboli jest niewyjaśniona.
3. Często tytuły nowych rozdziałów pojawiają się w ostatnich liniach strony.
4. Str. 15, wiersz 7 od dołu „maja”.
5. Str. 17, rys. 4. Polarne fragmenty kationu miały być zaznaczone niebieskim kolorem. W rzeczywistości kolor jest czarny.
6. Str. 21, wiersz 7 od dołu – „Długie nanorurki węglowe ...”.
7. Str. 29, wiersz 6 od góry. „in-hosue” zamiast „in-house”.
8. Str. 29, równanie (1). Powinien być indeks „IL”.
9. Str. 30, ostatni wiersz. Zamiast „mogę” powinno być „mogą”.
10. Str. 35, wiersz 16 od góry. Jest „Bark” powinno być „Brak”.
11. Str. 39, wiersz 4 od dołu. „...nie udało się uzyskać ...”.
12. Str. 39, wiersz 3 od dołu. „jonowych” i „względnie”.
13. Str. 39, wiersz 2 od dołu: „przenoszacyh”.
14. Str. 41, wiersz 2 od dołu. Zamiast „Karla-Fischera” powinno być „Karla Fischera”. A może po prostu „Fischera”?
15. Str. 49, wiersz 9 od dołu. Zamiast „ora” powinno być „oraz”.



16. Str. 75, wiersz 5 od dołu. Zamiast „w tarcie” powinno być „w trakcie”.
17. Str. 79, wiersz 9 od dołu. Znak funta zamiast równości.
18. Pomiędzy liczbą a jednostką, powinna być spacja, tzn. np. 300 K a nie 300K. Ta spacja jest tożsama ze znakiem mnożenia.
19. Str. 90, wiersz 7 od dołu. Powinno być „wpływu” a nie „w pływu”.
20. Str. 91, wiersz 5 od dołu. Powinno być „in-house” a nie „in-hosue”.
21. Str. 95, tytuł rozdziału 12.2.4. „Dyskusja danych właściwej izobaryczną pojemność cieplna nanofluidów jonowych”!
22. Str. 101. Jest tutaj odnośnik do równania (11). Powinny to być równania (9,10).
23. Str. 106, wiersz 6 od góry. Zamiast „wysoka”, powinno być „wysoką”.
24. Str. 112, wiersz 2 od góry. Zamiast „Mrg.” Powinno być „Mgr.”.
25. Str. 109, wiersz 9 od góry. Zamiast „samy”, powinno być „samym”.
26. Str. 109, wiersz 12 od góry. Zamiast „bazoweych”, powinno być „bazowych”.
27. Str. 110, wiersz 4 od góry. Łączna pisownia „występujetylko”.

Podsumowanie i rekomendacja

Duża liczba zauważonych niedociągnięć nie może przesłaniać ogólnej, pozytywnej oceny rozprawy. Jeszcze raz podkreślam, że przedstawiam je z poczucia obowiązku, mając na względzie również aspekt dydaktyczny recenzji. Z pewnym żalem zauważam, że stopniowo zanika umiejętność redakcji dużych fragmentów słowa pisanego. To są efekty uboczne postępu technicznego i dotyczą nas wszystkich. Jednak w ocenie pracy podstawowa jest jej zawartość merytoryczna i ogólna ocena dorobku naukowego. Te dwa aspekty oceniam bardzo wysoko.

Potwierdzam, że zgodnie z moją oceną, przedłożona rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018, w części odnoszącej się do tytułu i stopni naukowych (artykuł 187, Dz.U. 2023, poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z tym, wnoszę o dopuszczenie mgr Justyny Dziadosz do publicznej obrony.

Tadeusz Hofman