

Poznań, 28.12.2023 r.

dr hab. Arkadiusz Józefczak

prof. uczelni

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Pawła Gancarza

pt. „**Właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków – wpływ budowy, temperatury i częstotliwości**”

wykonanej w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,  
pod kierunkiem dr. hab. Edwarda Zorębskiego, prof. UŚ.

Rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr. Pawła Gancarza dotyczy badań cieczy jonowych, które stanowią osobną klasę substancji, różniących się od cieczy molekularnych tym, że są ośrodkami całkowicie zbudowanymi z jonów. Ciecze jonowe wykazują unikatowe właściwości na tle innych cieczy. W związku z tym znajdują coraz to nowe praktyczne zastosowania, od ciężkiego przemysłu, przez leki, po elektrolity stosowane w akumulatorach. Dlatego też ciągle rośnie zainteresowanie środowiska naukowego jak i przemysłu tą klasą substancji i poszukuje się odpowiedzi na pytania dotyczące struktury tych niezwykłych cieczy. Głównym celem pracy, prezentowanej przez mgr. Pawła Gancarza, była analiza właściwości wybranych cieczy jonowych, wyznaczonych w oparciu o pomiary parametrów akustycznych (prędkość propagacji i współczynnik pochłaniania fali ultradźwiękowej) w aspekcie wpływu budowy cieczy jonowych, temperatury i częstotliwości fali ultradźwiękowej na te właściwości pod ciśnieniem atmosferycznym. Autor sformułował liczne tezy i hipotezy badawcze, które sprawdził i przedyskutował w rozprawie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w języku polskim i posiada typowy układ dla prac eksperymentalnych z zakresu nauk ścisłych i przyrodniczych. Struktura jest logiczna i czytelna. Praca została napisana poprawnym językiem. Całość rozprawy (wraz z dodatkami) liczy 282 strony maszynopisu i podzielona jest na 3 główne rozdziały oraz wstępu, podsumowania, bibliografii oraz dodatku (76 stron) i bibliografii do dodatku (18 stron). Praca

zawiera także wykaz skrótów i symboli stosowanych w rozprawie. Spis literatury zawiera 487 pozycji, a duża ich część to publikacje z ostatnich dziesięciu lat, co świadczy o tym, że temat pracy podjęty przez Doktoranta jest nowatorski oraz cieszy się bardzo dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym.

Rozprawa rozpoczyna się wstępem, w którym Autor sformułował tezy i hipotezy badawcze. Następnie przedstawione zostały substancje, które wybrano do weryfikacji postawionych założeń oraz przypuszczeń – grupa 33 cieczy jonowych drugiej generacji.

Rozdział pierwszy rozprawy to „Część teoretyczna” w której Doktorant omówił właściwości cieczy jonowych w kontekście historii ich badań, a także ich aktualnych jak i potencjalnych zastosowań. W części tej przedstawiono teorię, na której opierają się wykonane badania i analiza wyników. Opisano propagację fali ultradźwiękowej w czystych cieczach, relaksację i dyspersję ultradźwięków oraz akustyczną metodę wyznaczania wybranych parametrów fizycznych. Przedstawiono aktualny stan badań na temat prędkości i pochłaniania fal ultradźwiękowych w cieczach jonowych. Rozdział pierwszy prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta ubiegającej się o nadanie stopnia doktora.

Rozdział drugi rozprawy to „Część badawcza”. W tym rozdziale mgr Paweł Gancarz przedstawił szczegółową specyfikację parametrów badanych ośrodków oraz proces ich przygotowania i oczyszczania przed wykonaniem eksperymentów. Należy podkreślić, że próbki zostały bardzo starannie przygotowane i sprawdzone. Następnie Doktorant podał szczegóły dotyczące metod badawczych, za pomocą których pozyskano dane eksperymentalne. Opisał metodę pomiaru zawartości wody, gęstości, prędkości propagacji i absorpcji ultradźwięków, izobarycznej pojemności cieplnej i lepkości. Moim zdaniem metody te mogły zostać lepiej opisane, zwłaszcza te dotyczące pomiarów parametrów akustycznych. Zostały wykorzystane urządzenia niekomercyjne i ich bardziej szczegółowy opis i schemat ułatwiłby zrozumienie zastosowanej metody pomiarowej. Wyjaśnienia wymaga także:

- Jak zmieniano częstotliwość w pomiarach absorpcji ultradźwięków? Czy zmieniano przetworniki? Czy wykorzystywano ich drgania harmoniczne?
- Na czym polega procedura „skan tablicy temperatur”?

W rozdziale drugim zostały zaprezentowane także wyniki badań eksperymentalnych wraz z analizą dostępnych danych literaturowych oraz wielkości wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych – parametry akustyczne (impedancja akustyczna, kryterium absorpcyjne, lepkość objętościowa) i termodynamiczne (izobaryczna rozszerzalność termiczna, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, ciśnienie wewnętrzne, izochoryczna pojemność cieplna). Uzyskane rezultaty zostały przejrzysto przedstawione na wykresach a wszystkie dane liczbowe zamieszczono w Dodatku A.

W rozdziale trzecim „Dyskusja wyników i wnioski” Doktorant, opierając się na przeprowadzonych badaniach i obliczeniach, jak i szczegółowej analizie literatury przedmiotu, przeprowadził dyskusję na temat poszczególnych wielkości, ich współzależności oraz relacji do struktury badanych cieczy jonowych – zarówno tej określonej składem chemicznym indywidualnie jak i ich wzajemnych oddziaływań. W podrozdziałach interesująco zatytułowanych:

- Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych.
- Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?
- Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych.
- Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury.
- Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość - dwie strony medalu.
- Ciśnienie wewnętrzne - wgląd w strukturę fazy ciekłej?
- Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych.
- Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne.
- Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach.

dokonano weryfikacji postawionych hipotez. Autor rozprawy szczegółowo przeanalizował strukturę badanych cieczy jonowych na podstawie pomiarów różnych parametrów silnie zależnych od struktury, a także przeprowadził szczegółową analizę danych literaturowych dla badanych ośrodków i porównał swoje wyniki na ich tle. Dyskusja odsłoniła nieznaną dotychczas zależność rządzącą relacją struktura cieczy jonowej – wybrane parametry fizyczne. Zaletą uzyskanych danych jest spójność, staranna kalibracja urządzeń, procedur przygotowania substancji oraz krytyczna analiza wyników.

W rozprawie szczególny nacisk położono na eksperymentalną absorpcję ultradźwięków, zjawiska relaksacji ultradźwiękowej, prędkość ultradźwięków i jej wpływ na wielkości fizyczne uzyskiwane obliczeniowo z metody akustycznej. Z mojego punktu widzenia wykorzystanie fal ultradźwiękowych do badań własności cieczy jonowych jest najciekawszą częścią pracy. Doktorant wykonał między innymi cenne pomiary absorpcji fali ultradźwiękowej w szerokim zakresie częstotliwości, które są czasochłonne i trudne do wykonania. Wyjaśnienia wymaga jednak kilka zagadnień:

- Dlaczego wszystkie ciecze jonowe nie zostały przebadane w szerokim zakresie częstotliwości od 10 do 270 MHz? Dlaczego pominięto zakres poniżej 10 MHz dla którego wykonano pomiary prędkości fali ultradźwiękowej?
- Dlaczego nie wyznaczono prędkości propagacji ultradźwięków w szerokim zakresie częstotliwości?

- Autor przeprowadził badania lepkości tylko w funkcji temperatury. Czy badane cieczce jonowe są newtonowskie? Czy lepkość nie zależy od szybkością ścinania? Wiele prac pokazuje, że cieczce jonowe są nienewtonowskie. Jak to wpływa na dokładność obliczeń pochłaniania klasycznego ultradźwięków? Czy wzór na klasycznie pochłanianie fali ultradźwiękowej nie powinien być wykorzystywany tylko dla cieczy newtonowskich?
- Czy można się pokusić o sformułowanie zasad podobnych do reguł Parthasarathy dla cieczy jonowych?
- Dlaczego niektóre parametry np. ciśnienie wewnętrzne wyznaczone metodą akustyczną mają inne zależności w funkcji temperatury niż zbadane innymi metodami np. metodą densymetryczną?

W Podsumowaniu Doktorant zebrał wnioski i rezultaty badań. Przedstawił także perspektywy i plany dalszych badań.

Rozprawę zamyka rozdział zawierający dane liczbowe na temat ilości wykonanych pomiarów i zużytych materiałów. Obrazuje on ogrom włożonej przez Doktoranta pracy w uzyskanie wyników i przygotowanie rozprawy.

Umieszczono także rozdział zawierający dotychczasowe osiągnięcia naukowe Doktoranta. Warto wspomnieć, że Pan Paweł Gancarz jest współautorem 8 artykułów naukowych (w tym 5 bez udziału promotora), a większość z nich nie jest związana z cieczkami jonowymi. Doktorant brał także aktywny udział w prezentowaniu wyników podczas konferencji naukowych (2 wystąpienia i 6 plakatów).

W podsumowaniu chciałbym podkreślić wysoki poziom badań przeprowadzonych przez doktoranta oraz duży nakład systematycznych prac eksperymentalnych jaki wykonał Pan Paweł Gancarz w swojej pracy. Uważam, że tematyka pracy doktorskiej jest bardzo interesująca i potrzebna a mgr Paweł Gancarz zebrał oryginalny, bogaty i wartościowy materiał. Praca doktorska została dobrze zaplanowana a wyniki dobrze przedyskutowane i zinterpretowane. Zawarte w recenzji uwagi i pytania nie mają wpływu na merytoryczną ocenę pracy. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną doktoranta ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Do jej wykonania niezbędna była znajomość zagadnień związanych z chemią, fizyką i akustyką.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z wymaganiami artykułu 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 668 z późn. zm.). Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgra Pawła Gancarza do dalszych etapów

postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Arkadiusz Józefczak