



Warszawa, dn. 24.01.2023 r.

Dr hab. inż. Marek Królikowski, prof. uczelni
Katedra Chemii Fizycznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
Tel. 22 234 7475
e-mail: marek.krolikowski@pw.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Pawła Gancarza
zatytułowanej**

***“Właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o
pomiar absorpcji i prędkości ultradźwięków – wpływ budowy,
temperatury i częstotliwości”***

Wstęp

Przedstawiona praca doktorska mgr. Pawła Gancarza pt. „*Właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków – wpływ budowy, temperatury i częstotliwości*” została wykonana w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, a jej promotorem jest dr hab. Edward Zorębski prof. UŚ.

Praca doktorska dotyczy badań podstawowych, właściwości fizykochemicznych wybranych cieczy jonowych, z ang. *Ionic Liquids*, ILs. Doktorant wykonał pomiary eksperymentalne gęstości, prędkości ultradźwięków, izobarycznej pojemności cieplnej, lepkości i absorpcji ultradźwięków dla wybranych związków oraz określił wpływ budowy, temperatury i częstotliwości fali ultradźwiękowej pod ciśnieniem atmosferycznym na mierzone wielkości. W rozprawie została przedstawiona szeroka, krytyczna i kompleksowa analiza, wykonana dla 33 wybranych ILs za pomocą spektroskopii absorpcji ultradźwięków w funkcji temperatury (293,15 K – 323,15 K) w warunkach izobarycznych.



Ocena formalna

Przedstawiona rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim i ma charakter eksperymentalny. Praca obejmuje łącznie 282 strony i składa się z następujących części: spisu treści, indeksu skrótów i symboli, wstępu (6 stron), części teoretycznej (21 stron), części badawczej (54 strony), dyskusji wyników oraz wniosków (67 stron), podsumowania (5 stron), rozprawy w liczbach, dorobku naukowego Doktoranta oraz bibliografii na którą złożyło się 487 pozycji. Ponadto praca zawiera uzupełnienie w postaci Dodatku A (94 strony), w którym zebrano w tablicach dane numeryczne oraz wykresy średnich bezwzględnych wartości odchyień względnych. Dodatek A zawiera oddzielną bibliografię, na którą składa się 319 artykułów naukowych. Układ pracy jest dobrze dostosowany do zakresu przeprowadzonych badań oraz prezentowanego przeglądu literatury naukowej. Budzi jednak moje pewne wątpliwości natury formalnej. Na podstawie punktu 4 art. 187 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023 r., poz. 742) do rozprawy doktorskiej powinno być dołączone streszczenie w języku angielskim. Brakuje mi również jasno zaznaczonego w pracy doktorskiej streszczenia w języku polskim, chociaż można je przypisać do rozdziału „Wprowadzenie do zagadnienia”.

Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Pana mgr. Pawła Gancarza z zakresu chemii fizycznej w dyscyplinie nauki chemiczne oraz podkreśla umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, analiz i wyciągania prawidłowych wniosków. Przedmiotem rozprawy są oryginalne wyniki uzyskane przez Doktoranta w ramach przeprowadzonych przez niego eksperymentów, co dodatkowo podkreśla rozdział w dysertacji „Rozprawa w liczbach” podsumowujący liczbę wykonanych badań, poświęconych godzin na pomiary, zarejestrowanych danych czy liczbę danych cyfrowych niezbędnych do napisania rozprawy.

Ocena merytoryczna

Tematyka pracy doktorskiej wykonanej przez mgr. Pawła Gancarza dotyczy pomiarów absorpcji i prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych. Ciecze jonowe stanowią oddzielną klasę związków chemicznych, różniących się od cieczy molekularnych tym, że są zbudowane z jonów i występują w postaci ciekłej poniżej umownej temperatury 373,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Ze względu na właściwości fizykochemiczne tj. niską lotność, niepalność, dobrą stabilność termiczną, czy też szeroki zakres temperatury, w której występują w postaci ciekłej, związki te cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem zarówno w badaniach naukowych jak i aplikacyjnych. Badania podstawowe cieczy jonowych, wykonane przez Doktoranta są



zadaniem ważnym i dostarczają cennych danych fizykochemicznych dla badaczy z innych obszarów chemii, fizyki i technologii materiałowych, a także inżynierów i technologów pracujących w przemyśle.

Doktorant prawidłowo sformułował cele swojej pracy doktorskiej, do których należała analiza właściwości fizykochemicznych wybranych cieczy jonowych wyznaczonych w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków z uwzględnieniem wpływu ich struktury, temperatury i częstotliwości fali ultradźwiękowej na te właściwości pod ciśnieniem atmosferycznym. Doktorant na podstawie przeprowadzonych eksperymentów udowodnił w swojej pracy następujące hipotezy i tezy, przedstawione na str. 5 rozprawy doktorskiej, w tym:

- ciecze jonowe, zachowują się podobnie jak molekularne ciecze asocjujące;
- struktura kationu i anionu ma wyraźny wpływ na wartość klasycznej jak i eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków w ILs i na możliwość zachodzenia procesów relaksacji ultradźwiękowej;
- wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie ILs ma wpływ na częstotliwość, przy której występują procesy relaksacyjne;
- w wartościach eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków obserwuje się zależność wzajemnego położenia podstawników alkilowych w pierścieniu aromatycznym kationu ILs;
- procesy relaksacji ultradźwiękowej w ILs mają wpływ na prędkość ultradźwięków, która wykorzystana jest do wyznaczenia stałych materiałowych, tj. współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, izochoryczna pojemność cieplna;
- potwierdzenie ograniczonego zastosowania metody udziałów grupowych w badaniach prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w ILs;
- próba jakościowego przewidywania prędkości ultradźwiękowej na podstawie współczynnika izoentropowej ściśliwości;
- wzrost lepkości ILs w zależności od długości łańcucha alkilowego (im dłuższy tym wyższa) i możliwości tworzenia wiązań wodorowych;
- Zakłada, że lepkość objętościowa w ILs nie przyjmuje większych wartości niż lepkość dynamiczna;
- Przypuszcza, że ciśnienie wewnętrzne dla ILs odzwierciedla nie tylko oddziaływania elektrostatyczne, ale również wiązania wodorowe i oddziaływania chmur π -elektronów.

W dalszej części wstępu Doktorant przedstawia ciecze jonowe wybrane do badań eksperymentalnych w Tabeli 1 na str. 7. Znajduje się tu drobny błąd, masa molowa trifluorometanosulfonianu 1-metylo-3-propyloimidazoliowego jest niewłaściwa.



Część teoretyczną pracy doktorskiej rozpoczyna bardzo ciekawy i szeroki przegląd literaturowy dotyczący wyjaśnienia pojęcia „ciecz jonowa” oraz krótka historia tych związków. Zgodzę się z Autorem pracy, że oszacowana przez Holbrey'a i Seddon'a ilość kombinacji kationów i anionów na poziomie 10^{18} jest przeszacowana, nie tylko ze względu na wysoką temperaturę topnienia, czy niską stabilność chemiczną, ale przede wszystkim problemy z przeprowadzeniem syntezy i oczyszczeniem tych związków, jak również wysoką lepkością dynamiczną niektórych ILs, omawianą szczegółowo przez Doktoranta w pracy. Warty uwagi jest bardzo dobrze przygotowany rozdział dotyczący obecnych zastosowań cieczy jonowych w procesach przemysłowych, oraz podkreślenie ich pewnych wad, do których należą m.in. brak możliwości oczyszczania przez destylację, toksyczność czy wysoka lepkość.

Kolejne rozdziały części teoretycznej dotyczą szczegółowego opisu propagacji ultradźwięków w ośrodkach ciekłych i zjawisk im towarzyszących. Przedstawione są metody wyznaczania parametrów termodynamicznych, takich jak izoentropowy i izotermiczny współczynnik ściśliwości, izobaryczny współczynnik rozszerzalności termicznej oraz izochoryczny współczynnik temperaturowy ciśnienia czy też izochoryczna pojemność cieplna. Część teoretyczną zamyka rozdział dotyczący aktualnego stanu badań prędkości i absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych. Doktorant podkreśla, że ponad 87% wyników eksperymentalnych uzyskano stosując komercyjnie dostępny miernik prędkości ultradźwięków DSA 5000M i DSA 48 firmy Anton Paar, jednak jak Doktorant zaznacza w przypadku niektórych ILs pomiary mogą prowadzić do znacznych błędów, co wyczerpująco opisuje w dyskusji w rozdziale „Absorbcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne”.

Część badawcza rozprawy doktorskiej zaczyna się od podania przez Doktoranta specyfikacji badanych cieczy jonowych, zakupionych u znanego producenta ILs, firmy Io-Li-Tec, oraz przedstawienia sposobu ich osuszania i odgazowania. Zarówno sam proces osuszania higroskopijnych cieczy jonowych, jak i podanie zawartości wody, co wykonał i opisał Doktorant jest niezmiernie ważne, ze względu na to, że zawartość wody nawet w niewielkich ilościach rzędu setnych procenta wagowego ma wpływ na mierzone parametry fizykochemiczne np. lepkość i gęstość. W kolejnym rozdziale Doktorant opisuje wyczerpująco metody badawcze do których należą pomiary: gęstości, prędkości ultradźwięków, izobarycznej pojemności cieplnej dwoma technikami, lepkości czy absorpcji.

Dalsza część rozprawy doktorskiej, rozdziały od 2.4 do 2.6 zawiera wyniki pracy eksperymentalnej. Nie jest dla mnie jasna kolejność tych rozdziałów, dlaczego zaczynają się od rozdziału „Wyniki uzupełniających badań eksperymentalnych”? Dlaczego w pierwszej kolejności nie zostały przedstawione badania akustyczne, a następnie do nich



uzupełnienie w postaci wyników pomiarów, gęstości, lepkości izobarycznej pojemności cieplnej? Same wyniki są rzetelnie wykonane i prawidłowo przedstawione w tabelach dodatku A i na wykresach w głównej części rozprawy doktorskiej, a szczegółowa dyskusja wyników świadczy o bardzo wysokim doświadczeniu Doktoranta i umiejętnościach w prowadzeniu prac badawczych. Doktorant potrafi rozwiązywać problemy oraz w sposób krytyczny i szczegółowy analizować otrzymane wyniki.

Przechodząc do dyskusji wyników i wniosków dotyczących gęstości. Na stronie 87 Doktorant zapisał, cytując: „Z gęstością związana jest objętość molowa, którą wyrazić można także jako stężenie molowe. W przypadku czystych substancji (lub traktowanych za czyste ze względu na minimalną zawartość zanieczyszczeń) mowa o stężeniu molowym może wydawać się niewłaściwa, jednak jego analiza pozwala zobrazować koncentrację indywiduów w jednostce objętości”. Zgodzę się z Doktorantem, użycie pojęcia stężenie molowe traktować należy jako liczbę moli danej substancji w roztworze, czyli mieszaninie co najmniej dwóch składników, a nie w odniesieniu do czystej substancji. Tak więc użycie tu pojęcia stężenie molowe nie jest właściwe. Z punktu widzenia bazy danych fizykochemicznych DIPPR Project 801 „Design Institute for Physical Property Research/AIChE” to gęstość wyrażana jest w jednostkach mol/m^3 , natomiast w literaturze naukowej można również spotkać się ze sformułowaniem gęstość molowa. W dalszej części pracy Doktorant przedstawia dyskusję prędkości ultradźwięków i izoentropowej ściśliwości w zależności od struktury badanych cieczy jonowych. Przyjmuje ogólnie, że im mniejsza jest ściśliwość izoentropowa IL, tym większa jest prędkość propagacji fali ultradźwiękowej, natomiast gęstość IL pełni drugorzędną rolę modyfikatora ściśliwości izoentropowej. Ponadto Doktorant wyznaczył zależność prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury, która jest liniowa i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Kolejną część badań dotyczy wpływu budowy na izobaryczną i izochoryczną pojemność cieplną cieczy jonowych. Doktorant doszedł do wniosków, że nawet niewielka zmiana w strukturze kationu, jak np. położenie grupy metylowej w pierścieniu aromatycznym ma znaczący wpływ na izobaryczną pojemność cieplną, a wraz ze wzrostem długości łańcucha podstawnika alkilowego w kationie obserwuje się przyrost w wartościach C_p i C_v . Co ważne dla ILs badanych w rozprawie wyznaczył również średni stosunek C_p/C_v . Pomiar pojemności cieplnej wykonane przez Doktoranta są bardzo istotne, szczególnie dla zaproponowanego szeregu cieczy jonowych, ponieważ w literaturze nie znajdziemy zbyt dużo informacji w tym temacie. Bardzo ważne z punktu widzenia zastosowań przemysłowych, w tym w procesach ekstrakcyjnych ciecz-ciecz, oraz stosowania ILs jako płyny robocze są wyniki pomiarów i analiza dotycząca wpływu budowy, rodzaju grup funkcyjnych na lepkość dynamiczną cieczy jonowych. Jak trafnie Doktorant zauważył zależy ona silnie od możliwości tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi zarówno w kationie



jak i anionie ILs. W rozdziale 3.5 Doktorant wyznaczył i przeprowadził dyskusję dotyczącą izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej i izotermicznego współczynnika ściśliwości. Chciałbym zaznaczyć, że na stronach od 110 do 113 rząd wielkości izobarycznego współczynnika rozszerzalności jest niepoprawny (10^{-4}). Natomiast prawidłowy rząd wielkości zapisany jest przez Doktoranta w tabeli A24 na str. 259-260 w Dodatku A. Na podstawie danych termofizycznych α_p i κ_T Doktorant wyznaczył korelację, która pozwala na półilościowe przewidywanie κ_T na podstawie α_p , które w praktyce jest łatwiejsze do wyznaczenia. Mgr Paweł Gancarz wskazał również, że część ILs ma dość niskie wartości współczynników termofizycznych, co może stanowić zaletę w zastosowaniu ich jako płynów hydraulicznych, po uzupełnieniu o dodatkowe badania, np. korozyjności. Ponadto wykazał, że dłuższy łańcuch alkilowy przyczynia się do większej rozszerzalności izobarycznej i mniejszej ściśliwości izotermicznej ILs. Doktorant na podstawie współczynników termofizycznych α_p i κ_T wyznaczył również ciśnienie wewnętrzne, P_{int} ILs. W pierwszej części rozdziału 3.6 Doktorant wyjaśnia z czym związane jest bezpośrednio ciśnienie wewnętrzne, a następnie szuka zależności z otrzymanych wyników wraz ze zmianą struktury ILs, tj. miejscem podstawienia grupy metylowej, długością łańcucha alkilowego w kationie pirydyniowym oraz imidazoliowym, wprowadzenie grupy hydroksylowej zamiast eterowej, czy też budową anionu. Nie jest to temat łatwy, tym bardziej ważne jest, że Doktorant poczynił pierwsze kroki do wyjaśnienia zależności wpływu budowy ILs na ciśnienie wewnętrzne i wskazał dalsze metody obliczeniowe i spektroskopowe jako kontynuację badań. Dalsza część pracy dotyczy dyskusji nad budową cieczy jonowych i czynnikami wpływającymi na absorpcję ultradźwięków. Doktorant wykonał w tym zakresie ogromną ilość pracy, szczególnie, że badania eksperymentalne dla 33 wybranych cieczy jonowych wymagały dużo czasu i zaangażowania. Dlatego też dalsze analizy dotyczące procesów relaksacyjnych wykonał dla pięciu cieczy jonowych o wysokich wartościach eksperymentalnej wartości absorpcji ultradźwięków i lepkości dynamicznej. Podjął się również dyskusji nad rzadko wyznaczanym parametrem reologicznym jakim jest lepkość objętościowa oraz wyznaczył stosunek lepkości objętościowej do dynamicznej, który zbliżony jest do jedności.

Podsumowanie

Podsumowując, Doktorant przedstawił w pracy dyskusję merytoryczną na wysokim poziomie, materiał przedstawiony jest w sposób ciekawy i klarowny, opatrzony odpowiednimi wykresami, a cytowana literatura właściwie dobrana i uporządkowana. Uważam, że Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością problematyki i rozeznanie w doniesieniach literaturowych dotyczących tematu rozprawy doktorskiej, którą potrafi właściwie dobierać i samodzielnie analizować. Badania



fizykochemiczne dotyczą aż 33 cieczy jonowych, a eksperymenty były przede wszystkim czasochłonne. Dlatego zarówno część eksperymentalna, dyskusja wyników jak i porównanie z literaturą przeprowadzona przez Doktoranta są dla mnie imponujące. Praca stanowi pewną zamkniętą całość, niemniej jednak cieszę się, że Doktorant w podsumowaniu przedstawił dalsze plany badawcze dotyczące badań absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych i wynikających z nich konsekwencji, jak np. ewentualna modyfikacja sformułowanych w rozprawie ogólnych reguł empirycznych pozwalająca przewidzieć występowanie procesów relaksacyjnych w niskich częstotliwościach.

Ponadto praca została przygotowana bardzo starannie pod względem edytorskim, posiada bogatą i ciekawą szatę graficzną. Z mojego punktu widzenia podział na część główną i dodatek był bardzo dobrym pomysłem. Przedstawione wyniki i analizy zawierają wiele szczegółów i opisane są dobrym, zwięzłym językiem naukowym. Doktorantowi nie udało się zupełnie uniknąć drobnych pomyłek, błędów edytorskich czy niepoprawnej interpunkcji, które wymieniam poniżej. Pragnę zaznaczyć, że przedstawione przeze mnie uwagi nie dotyczą zasadniczych kwestii merytorycznych i pozostają bez wpływu na ogólną pozytywną ocenę rozprawy i wysokich kwalifikacji Doktoranta jako młodego naukowca.

Dodatkowe nieliczne błędy dotyczą:

Str. 4, linia 14 powinno być Wstępnie, a jest Wstępie.

Str. 6, linia 28 nie wyjaśniony skrót metody IC.

Str. 7 Tabel 1 Masa molowa $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ powinno być 274,26 g/mol.

Str. 12 linia 9 i na stronie 47 w dwóch miejscach „halidki” z ang. Powinny być halogenki.

Str. 17 ostatni akapit cyt: „odchylenia od idealności”, z ang. powinno być: odchylenia od doskonałości.

Str. 28 linia 9 od dołu tekstu: na badzie modelu, powinno być na bazie

Str. 61 Rysunek 2.8 brak ciągłej linii pomiędzy czerwonymi kwadratami, dlaczego?

Str. 87 linia 10 konstruować ? czy konstruować

Str. 117 linia 4 dłuższe alkile, może poprawniej będzie brzmiało łańcuch alkilowy.

Str. 130 linia 17 „Wielkość ta zmienia się od substancji do substancji o setki procent..” o jakie substancje konkretnie chodzi?

Str. 198 Tabela A4 rząd wielkości stężenia molowego powinien być w mol/dm³ lub w nagłówku 10⁻³ mol/m³

Str. 220 Tablica A10 Nieprawidłowa jednostka lepkości dynamicznej.

Wypełniając obowiązki recenzenta, poza analizą dostarczonych materiałów przeprowadziłem niezależną analizę całkowitego dorobku publikacyjnego Doktoranta,



przy użyciu bazy Scopus (stan na dzień 24.01.24) . W skład dorobku wchodzi 8 artykułów opublikowanych w takich czasopismach jak: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *Electrochemistry Communications*, *The Electrochemical Society*, *Materials Science and Engineering: B*, *Fluids*, *Synthetic Metals*, *Dyes and Pigments* i *Dalton Transactions*. Prace Doktoranta były dotychczas cytowane 50rotnie (z wyłączeniem autocytowań wszystkich autorów), a indeks Hirscha wynosi 3, co jest dobrym wynikiem zważywszy na krótki okres od ich opublikowania. Brakuje mi tylko zaznaczenia, które z tych prac dotyczą rozprawy doktorskiej. Doktorant brał również aktywny udział w propagowaniu wyników badań. W latach 2015 – 2023 uczestniczył w 8 krajowych zjazdach naukowych, podczas których zaprezentował 2 komunikaty ustne i 6 posterów.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Pawła Gancarza zawiera istotne elementy nowości naukowej, szczególnie nowe, wcześniej nie publikowane dane eksperymentalne i spełnia wszystkie warunki niezbędne do nadania stopnia naukowego doktora, stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Zwracam się zatem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z prośbą o dopuszczenie Pana mgr. Pawła Gancarza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę wysoki poziom dyskusji naukowej oraz stworzoną szeroką bazę nowych danych doświadczalnych, która wymagała od Doktoranta opanowania wielu technik doświadczalnych i wykonania szeregu pracochłonnych pomiarów fizykochemicznych wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Pawła Gancarza. Jestem przekonany że tylko systematyczna praca, wszechstronność eksperymentalna oraz umiejętność analitycznego myślenia umożliwiły Doktorantowi napisanie rozprawy doktorskiej na tak wysokim poziomie.