

Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Warszawa, 06.07.2020

Dr hab. inż. Marek Królikowski
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olgi Laury Stolarskiej
pt. „Mieszaniny soli organicznych – analiza termiczna, charakterystyka i zastosowania”.

Promotor pracy: dr hab. inż. Marcin Śmiglak

Rozprawa doktorska mgr Olgi Laury Stolarskiej wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Marcina Śmiglaka – promotora pracy, dotyczy badań równowag fazowych i wzajemnych oddziaływań zachodzących w układzie składającym się z dwóch soli organicznych, w tym cieczy jonowych – soli organicznych o temperaturze topnienia poniżej 100°C. W ramach pracy eksperymentalnej doktorantka przebadła 20 binarnych mieszanin soli organicznych, które podzieliła na trzy grupy: mieszaniny dwuskładnikowe o różnych kationach i wspólnym anionie, następnie o wspólnym kationie i różnych anionach, oraz o różnych kationach i różnych anionach. Badane sole organiczne zawierały takie kationy jak: imidazoliowy, pirydyniowy i pirolidyniowy, oraz anion halogenkowy (chlorkowy, bromkowy, jodkowy), bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowy, azotanowy (V), heksafluorofosforanowy, mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboranowy, octanowy, tetracyjanoboranowy i tetrafluoroboranowy. W większości przypadków Doktorantka zaobserwowała powstawanie układów eutektycznych, z pełną mieszalnością składników w fazie ciekłej i pełną

str. 1



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

niemieszalnością w fazie stałej. Wyznaczyła także diagramy fazowe z pełną mieszalnością zarówno w fazie ciekłej jak i stałej. Poznanie diagramów fazowych mieszanin dwuskładnikowych ma kluczowe znaczenie w późniejszym zastosowaniu technologicznym. Bardzo ważne jest dokładne wyznaczenie składu mieszaniny eutektycznej, która topi się podobnie jak czysty związek, z zatrzymaniem temperatury podczas przemiany fazowej, a jej temperatura topnienia jest, jak Doktorantka zauważyła niższa o 5-20°C, a nawet 90°C w przypadku układów z czterema różnymi, zbadanymi w pracy jonami, w porównaniu do temperatury topnienia czystych składników. W przedłożonej pracy, Doktorantka proponuje zastosowanie mieszanin soli organicznych w procesach rozpuszczania biomasy na przykładzie celulozy. Należy tu podkreślić, iż uzyskała najlepszą rozpuszczalność celulozy spośród stosowanych w literaturze czystych cieczy jonowych, a tym samym stosowanie mieszanin binarnych ma praktyczne zastosowanie. Kolejnym zastosowaniem badanych przez Doktorantkę mieszanin było użycie ich jako elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC, a wyniki wskazują na wyższą wydajność fotokonwersji, niż dla elektrolitu referencyjnego, a co ważne najwyższą stabilność i wydajność po testach starzeniowych w porównaniu do elektrolitów proponowanych dotychczas w literaturze.

Rozprawa doktorska została przedłożona w formie oprawionej monografii. Praca jest tematycznie związana z tytułem rozprawy. Rozprawa obejmuje 259 stron, 122 rysunki oraz 24 tabele. Spis literatury zawiera 366 pozycji. Praca składa się ze wstępu (4 strony), przeglądu literatury (64 strony), celu i zakresu pracy (2 strony), metodyki pracy, w której opisane są stosowane materiały, synteza i metody badawcze (21 stron), prezentacji wyników (138 stron), podsumowania i wniosków (9 stron), wykazu osiągnięć naukowych Doktorantki (4 strony) i odnośników literaturowych (17 stron). Na początku rozprawy został umieszczony spis ilustracji i tabel. W tym miejscu brakuje mi wykazu stosowanych w rozprawie symboli i skrótów, które jednak Doktorantka wyjaśnia w dalszej części rozprawy, w miejscu w którym występuje on po raz pierwszy.

str. 2



Wstęp pracy przedstawia historię cieczy jonowych i możliwości ich potencjalnego zastosowania w miejsce tradycyjnych „lotnych” rozpuszczalników organicznych. Pozycje literaturowe w tej części pracy są bardzo dobrze dobrane, a Doktorantka cytuje prace naukowe światowych liderów w dziedzinie cieczy jonowych, tj. T. Welton, D.R. MacFarlane, K.R. Seddon, czy R.D. Rogers.

W części przeglądowej Doktorantka omówiła różnicę pomiędzy cieczami jonowymi, cieczami jonowymi niskotemperaturowymi (RTILs, z ang. Room Temperature Ionic Liquids) i stopionymi solami. Przedstawiła zależność pomiędzy temperaturą topnienia, a strukturą cieczy jonowej, a następnie omawiała rodzaje i klasyfikację ILs. Autorka szczegółowo opisała metody syntezy, oczyszczania i suszenia cieczy jonowych, a także ich zastosowania. Podkreśla jak ważne jest oznaczenie zawartości wody w cieczy jonowej, a jej śladowe ilości mogą mieć wpływ na właściwości fizykochemiczne, tj. lepkość i gęstość otrzymanych związków. Na stronie 15 Doktorantka podaje przykład, cytując: „*raportowana lepkość heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego różni się o 140 mPa s w zależności od cytowanego źródła*”. Lepiej byłoby tę różnicę wyrazić w procentach, ponieważ Czytelnik, nie wie jaka jest rzeczywista lepkość tej cieczy jonowej. Również w Tabeli 1 pojawiają się pewne wartości przykładowo: gęstości, lepkości, napięcia powierzchniowego dla różnych rozpuszczalników, które zależą od temperatury. Doktorantka nie precyzuje dla jakiej temperatury podaje te wartości (oprócz chlorku sodu). W dalszej części rozprawy na stronie 26 i 27 pojawia się bardzo ogólne stwierdzenie: „*Gęstość substancji jest wprost proporcjonalna do ciśnienia i odwrotnie proporcjonalna do temperatury*”, a następnie: „*Natomiast zwiększenie temperatury substancji (z pewnymi wyjątkami).. skutkuje obniżeniem gęstości*” oraz „*Gęstość można precyzyjnie określić, nawet dla małej ilości próbki, przy pomocy piknometru*”. Nie są to do końca precyzyjne stwierdzenia i chciałbym prosić o wyjaśnienie tych „pewnych wyjątków” i wielkości „małej ilości próbki”.



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

W kolejnym podrozdziale Doktorantka omawia termin zakres ciekłości cieczy jonowych. Jest on dobrze wyjaśniony i poparty odpowiednimi przykładami. Jednak niejasne jest dla mnie zdanie, „*Co więcej w przypadku niektórych związków może występować ujemny zakres ciekłości.*”, Czy Doktorantka może podać przykład takiej cieczy jonowej i wpływ ciśnienia na ten zakres? Na stronie 30 możemy przeczytać, „*podczas ogrzewania soli organicznych często obserwujemy przechodzenie związku w stan szklisty*”. W rzeczywistości jest odwrotnie, podczas chłodzenia sól może przejść ze stanu ciekłego w stan szklisty. W dalszej części Doktorantka poprawnie opisuje metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej, przy czym chciałbym zwrócić uwagę na sformułowanie ze str. 32 cytat: „*Materiały przechodzące przemiany fazowe, absorbują lub oddają ciepło w zależności od rodzaju zachodzącej przemiany, odpowiednio procesy egzoenergetyczne lub endoenergetyczne*”. Powinno być na odwrót: absorbują ciepło – endoenergetyczne, oddają ciepło – egzoenergetyczne.

W dalszej części rozprawy Doktorantka przedstawia przegląd i opis diagramów fazowych. Jest on przygotowany dobrze, choć nie jest dla mnie jasny opis diagramu fazowego dla mieszaniny eutektycznej. Cytat: „*likwidus zaczyna się w punkcie odpowiadającym temperaturze topnienia czystego składnika i prezentuje postępujące obniżanie się temperatury topnienia tego składnika,..*”. Temperatura topnienia czystego składnika w warunkach izobarycznych jest stała. Natomiast temperatura odczytana z likwidusu to temperatura pojawienia się lub zaniku pierwszych kryształów fazy stałej. Następnie cytat „*W obszarach II oraz III, substancja (R lub S) będąca w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej, pozostaje ciałem stałym występując jednocześnie z ciekłą, nasyconą mieszaniną R + S o składzie mieszaniny eutektycznej*”. Zgodzę się z tym, ale nie w pełnych obszarach II i III, a tylko w temperaturze eutektycznej. Również sformułowanie cytuję „*Następnie przecina on linię solidusu w punkcie eutektycznym E*” nie jest poprawne. Na diagramie fazowym prostego układu eutektycznego linii solidusu nie ma, ponieważ pokrywają się on z osiami rzędnymi. Jako odnośnik do tej części przeglądu literaturowego Doktorantka podaje prace z pozycji [272] K.R.

str. 4



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Seddon i współpracownicy *J. Phys. Chem. B* 2005, która niestety nie dotyczy tego tematu. Myślę, że mogło nastąpić pewne przesunięcie pozycji literaturowych w pracy, a odnośnik dotyczy pozycji [273]. Nie zgadzam się również z opisem diagramu fazowego z rysunku 14, który dotyczy układu z luką mieszalności w fazie stałej, szczególnie z opisem pól od II do VI. Jako źródło dokładnej interpretacji diagramów fazowych, polecam Doktorantce książkę Waldemara Ufnalskiego, „Równowagi i diagramy fazowe Algorytmy obliczeń, interpretacje i symulacje komputerowe” Oficyny Wydawniczej Politechniki Warszawskiej.

Stwierdzam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez Doktorantkę merytorycznie dobrze, choć dostrzegam w niej pewne błędy, które wypunktowałem. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału, szczególnie dotyczącego zastosowania cieczy jonowych w procesach rozpuszczania celulozy i jako elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych widać duże zaangażowanie Doktorantki w przygotowanie obszernego przeglądu literaturowego. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje i analizy są istotnym uzupełnieniem części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej. Są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, stanowią zatem integralną część rozprawy.

Celem pracy doktorskiej było znalezienie i zdefiniowanie zależności między strukturą jonów wchodzących w skład soli organicznych użytych do przygotowania mieszanin, a właściwościami termicznymi oraz typem równowag fazowych w otrzymanych układach. Dodatkowo Doktorantka użyła przygotowanych mieszanin cieczy jonowych do procesów rozpuszczania celulozy i zastosowania jako elektrolitu w barwnikowych ogniwach słonecznych. Praca obejmuje tym samym zagadnienia związane z syntezą organiczną, chemią fizyczną i praktycznym zastosowaniem otrzymanych związków i mieszanin.

Kolejny rozdział rozprawy doktorskiej, pt. „Metodyka Pracy” zawiera spis i charakterystykę soli organicznych wykorzystywanych w badaniach, co zostało przedstawione w formie Tabeli 7, oraz opis syntezy tych materiałów. Doktorantka przedstawia w nim techniki

str. 5



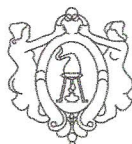
Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

badawcze, tj. różnicową kalorymetrię skaningową, DSC, analizę termograwimetryczną, TGA, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), chromatografię jonową i pomiary lepkości oraz gęstości. Jest tu pewna niezgodność, ponieważ stosowany spektrometr Variant XL 300 NMR pracuje z częstotliwością 300 MHz, a w opisie widm podane jest 500 MHz. Brak jest podania techniki pomiaru ^{13}C NMR i ^{19}F NMR. Mgr Olga Laura Stolarska bardzo dobrze zaplanowała i opisała stosowane w pracy metody rozpuszczania i regeneracji celulozy oraz przygotowanie barwnikowych ogniw słonecznych.

W dalszej części rozprawy Autorka prezentuje i omawia wyniki przeprowadzonych badań. W pierwszej kolejności dotyczą one mieszanin soli organicznych, oraz omówienia diagramów fazowych. Doktorantka prezentuje wyniki temperatury i entalpii topnienia dla 19 czystych soli organicznych, w tym cieczy jonowych, a następnie dla 17 układów dwuskładnikowych: 8 dla soli o wspólnym kationie i 9 o wspólnym anionie. Diagramy fazowe zaprezentowane są bardzo czytelnie, choć skala na osi rzędnych w niektórych przypadkach mogłaby być węższa, przykładowo diagram 22, skala temperatury powinna być od 110°C do 210°C , a jest od 10°C . W mojej opinii termogramy DSC, takie jak na rys. 25 powinny być zaprezentowane dla wszystkich zbadanych układów dwuskładnikowych. Przedstawiając termogramy DSC, Doktorantka powinna na tym etapie omawiania wyników podkreślić jaką temperaturę: początku piku (onset), piku, czy końca piku (endset) przyjmowała do określenia danego punktu na diagramie fazowym. Prosiłbym podczas obrony, aby Doktorantka wyjaśniła jaką z wyżej wymienionych temperatur z termogramu przyjęła dla topnienia mieszaniny eutektycznej, a jaką dla punktu z krzywej likwidusu, zaniku ostatniego kryształka soli w procesie ogrzewania? Dlaczego liczba termogramów na rys 25 nie zgadza się z liczbą punktów eksperymentalnych na diagramie fazowym rys 24.? Zakładam, że to w celu przejrzystości przedstawianych wyników. Na stronie 102, Doktorantka pisze: *„na omawianych termogramach początkowo obserwowano pojedynczy egzotermiczny sygnał w temperaturach*

str. 6



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

między -40 a -50°C". Na termogramie 27 nie widać w tym zakresie temperatur żadnych sygnałów, stąd proszę o krótki komentarz

Dla wszystkich badanych układów Doktorantka przeprowadziła modelowanie za pomocą równania Schrödera-van Laara z założeniem, że składniki mieszają się ze sobą w sposób zbliżony do doskonałego, a obliczenia porównała z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z własnych badań. Jednak te obliczenia nie do końca dobrze przewidują krzywe rozpuszczalności, składy i temperatury punktów eutektycznych, co zresztą zauważa Doktorantka. Szczególnie widać to na diagramach fazowych oznaczonych jako 54, 57, 59, 64, czy 66. Brakuje mi modelu matematycznego uwzględniającego współczynnik aktywności, miarę odchylenia układu od doskonałości. Przykładowo do przewidywania diagramów fazowych mógłby być zastosowany model UNIFAC oparty na teorii udziałów grupowych lub model do korelacji danych eksperymentalnych np. Wilson, NRTL czy UNIQUAC. Uwzględnienie odchylenia od doskonałości układów dałoby znacznie lepszy opis matematyczny diagramów fazowych. Uważam również, że „*liniowa, czy wielomianowa ekstrapolacja temperatur topnienia składników będących w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej*” nie ma większego zastosowania i mogłaby być pominięta. Brakuje również podania przez Doktorantkę parametrów korelacji liniowej i wielomianowej ~~w pracy~~ i odchylenia od punktów eksperymentalnych. Podsumowując tę część pracy, diagramy fazowe zostały opisane wyczerpująco, a z uzyskanych danych można dowiedzieć się o składach, temperaturach i entalpiach topnienia nie tylko dla czystych substancji, ale przede wszystkim dla mieszanin dwu- i czteroskładnikowych, trzy- i czterojonowych. Stworzenie roztworu ciekłego w temperaturze pokojowej z dwóch stałych związków może pozwolić na zastosowanie go w późniejszych procesach, chociażby takich jak Doktorantka proponuje: rozpuszczaniu biomasy i w elektrolitach.

W kolejnym rozdziale Doktorantka prezentuje wyniki stabilności termicznej, lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego czystych soli organicznych i mieszanin eutektycznych.

str. 7



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Ma to bardzo duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Z termogramów wyznaczonych przez mgr Olgę Laurę Stolarską i ich opisu dowiadujemy się, które układy są stabilne w temperaturach nawet 350 – 400°C i jak szeroki jest zakres temperaturowy występowania fazy ciekłej. Następnie z pomiarów lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego wynika, co jest typowe dla tej klasy związków i co słusznie zauważyła Doktorantka, że maleją wraz ze wzrostem temperatury. Przy porównywaniu wyników danych eksperymentalnych z literaturą, powinno podać się błąd procentowy, nie wystarczy samo sformułowanie „*biorąc pod uwagę niepewność pomiarów eksperymentalnych, różnice w procedurach syntezy i różne zawartości wody dla wszystkich zbadanych związków zaobserwowano akceptowalny poziom zgodności między otrzymanymi wynikami, a wartościami literaturowymi.*” Co w takim razie oznacza akceptowalny wynik?

W ostatnim rozdziale „Prezentacji Wyników” Doktorantka przedstawia zastosowanie praktyczne badanych w niniejszej pracy układów i dodatkowych, wcześniej nie omawianych soli z anionem octanowym i cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym. Pierwszym z nich jest rozpuszczanie i regeneracja celulozy przy użyciu mieszanin eutektycznych w skład których wchodzi imidazoliowe ciecze jonowe. Autorka omawia wpływ temperatury, lepkości układu i dodatku rozpuszczalnika, DMSO na rozpuszczalność. Doktorantka w swojej pracy uzyskała znakomity wynik odpowiadający 40g rozpuszczonej celulozy na 100g rozpuszczalnika, co jest najwyższą raportowaną w literaturze ilością celulozy rozpuszczonej w rozpuszczalniku jonowym. Drugim zastosowaniem omawianym przez mgr Olgę Laurę Stolarczyk jest zastosowanie mieszaniny soli organicznych jako elektrolitu w barwnikowych ogniwach słonecznych. Doktorantka przygotowała osiem układów, dla których przeprowadziła charakterystykę prądowo-napięciową w $T = 25^{\circ}\text{C}$ i pod oświetleniem 100 i 54 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, a także wykonała badania starzeniowe. Wyniki dla najstabilniejszego elektrolitu, który zachował 96% swojej pierwotnej wydajności po 1000h testu są najlepsze spośród dotychczas uzyskanych wyników dla elektrolitów wytwarzanych na bazie soli organicznych.

str. 8



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Podsumowując praca została napisana dobrze, poprawnie opracowana edytorsko i graficznie. W pracy znajdują się drobne błędy edytorskie, które nie mają jednak wpływu na wartość merytoryczną pracy i na moją pozytywną opinię o pracy.

O zaangażowaniu Doktorantki w przedstawioną tematykę rozprawy doktorskiej świadczy współautorstwo w sześciu publikacjach (5 dotyczy rozprawy doktorskiej) w takich czasopismach jak *RSC Advances*, *PCCP* czy *Green Chemistry*. W czterech Doktorantka jest pierwszym Autorem. W dorobku mgr Olgi Laury Stolarczyk znajdują się również trzy patenty, liczne krajowe prezentacje ustne na konferencjach krajowych, oraz prezentacje posterowe na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Na podkreślenie zasługuje udział w projektach badawczych Narodowego Centrum Nauki i Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, a także udział w stażach zagranicznych (Hiszpania i Szwajcaria) i krajowych.

Mgr Olga Laura Stolarczyk przedstawia się jako dobra eksperymentatorka, umiejąca zaprojektować i wykonać doświadczenie, a na koniec wyciągnąć prawidłowe wnioski. Poznała szerokie spektrum technik pomiarowych, które pozwala jej pracować w nowoczesnym laboratorium naukowym.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Olgi Laury Stolarczyk w pełni spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Olgi Laury Stolarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Handwritten signature: Marek Król

str. 9

